

# **Chemische Erosion verschiedener Kohlenstoff-Materialien durch Wasserstoff-Isotope in Niederdruckplasmen**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
an der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg

vorgelegt von  
Patrick Starke  
am 12.01.2005

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. K. Behringer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Brütting



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>V</b>
<b>2. Erosionsmechanismen von Kohlenstoff</b>	<b>1</b>
2.1 Physikalische Zerstäubung	1
2.2 Die chemische Erosion.	3
2.3 Die chemische Zerstäubung	5
2.4 Selbstzerstäubung und Redeposition	5
2.5 Strahlungsinduzierte Sublimation.	6
2.6 Strahlenschäden	6
2.7 Erosionsmechanismen im verwendeten Experiment	7
<b>3. Experimenteller Aufbau und Diagnostiken.</b>	<b>9</b>
3.1 Konzeption des Experiments	9
3.1.1 Allgemeine Eigenschaften des ICP	10
3.1.2 Heizmechanismen für Elektronen im ICP	11
3.1.2.1 Ohmsche Heizung	11
3.1.2.2 Stoßfreie Heizung	12
3.1.3 Elektronenenergieverteilungsfunktion	13
3.1.3.1 Einfluss der Heizmechanismen auf die EEVF	14
3.2 Der Plasmareaktor.	14
3.2.1 Der Probenhalter für Erosionsmessungen.	16
3.3 Diagnostiken.	17
3.3.1 Gewichtsverlust	17
3.3.1.1 Fehler der Gewichtsverlustmessungen	17
3.3.1.2 Probenpräparation.	17
3.3.2 Emissionsspektroskopie.	18
3.3.2.1 Besetzungsmodell	18
3.3.2.2 Strahlung und Emissionskoeffizient	20
3.3.2.3 Optische Dicke	21
3.3.2.4 Bestimmung der Gastemperatur	21
3.3.2.5 Helium als Diagnostikgas	22
3.3.2.6 EEVF und Spektroskopie	24
3.3.2.7 Teilchenflüsse	26
3.3.3 Energieauflösendes Massenspektrometer	30
3.3.3.1 Restgasanalyse	31
3.3.3.2 Messung der Ionenzusammensetzung.	35
3.3.4 Langmuir-Sonde	37
3.3.4.1 Theorie der Langmuir-Sonde	38
3.3.5 Mikrowellen-Interferometer	43
3.3.5.1 Interferometrie	44
3.3.6 Ellipsometer.	45

<b>4. Ergebnisse und Diskussion –</b>	
<b>Charakterisierung der Plasmen. . . . .</b>	<b>47</b>
4.1 Auswahl der Erosionsplasmen . . . . .	47
4.2 Elektronendichten. . . . .	48
4.2.1 Vergleich von Spice2 und ICP 1 . . . . .	48
4.2.2 Elektronendichteprofile . . . . .	50
4.2.2.1 Einfluss des Probenhalters auf die Profile . . . . .	53
4.2.3 Elektronendichten aus Interferometer und Langmuir-Sonde . . . . .	54
4.3 Elektronenenergieverteilungsfunktion . . . . .	59
4.4 Neutraler Wasserstofffluss auf die Probe . . . . .	63
4.4.1 Atomare Wasserstoffdichten . . . . .	63
4.4.2 Ergebnisse der Flussbestimmung . . . . .	64
4.5 Ionenflüsse . . . . .	67
4.5.1 Zusammensetzung der Ionen in Plasmen mit Wasserstoff . . . . .	68
4.5.2 Plasmen zur Untersuchung der chemischen Erosion . . . . .	71
4.5.3 Vergleich der Ionenflüsse von Wasserstoff und Deuterium . . . . .	74
 <b>5. Ergebnisse und Diskussion – Chemische Erosion . . . . .</b>	 <b>79</b>
5.1 Zeitauflösung der chemischen Erosion . . . . .	79
5.1.1 Anregungsmechanismen . . . . .	83
5.1.2 Vergleich von Spektroskopie und Gewichtsverlust. . . . .	85
5.2 Chemische Erosion von Grafit durch Wasserstoff . . . . .	87
5.2.1 Wasserstoff und Deuterium auf Grafit . . . . .	88
5.2.2 Bildung von Kohlenwasserstoffen . . . . .	92
5.2.3 Wechsel der Isotope. . . . .	95
5.3 Chemische Erosion dotierter Grafite . . . . .	98
5.4 Vergleich mit Ionenstrahlexperimenten . . . . .	101
5.5 Massenspektren von Erosionsprodukten . . . . .	103
5.5.1 Zusammensetzung der C <sub>2</sub> H <sub>y</sub> . . . . .	107
5.6 Einfluss von Helium auf die Erosionsmessungen. . . . .	109
5.7 Verschiedene Diagnostikgase. . . . .	112
5.7.1 Erosion durch Verunreinigungen . . . . .	115
5.8 Oberflächenanalyse mit ERDA . . . . .	119
5.9 Deuteriumemission aus Kohlenstoff . . . . .	125
5.9.1 Strahlung . . . . .	128
5.9.2 Dichten . . . . .	131
5.10 Morphologie . . . . .	137
5.10.1 undotierte Kohlenstoffproben . . . . .	137
5.10.2 Wasserstoff/Helium-Plasmen . . . . .	137
5.10.3 Wasserstoffplasmen . . . . .	138
5.10.4 Edelgase . . . . .	138
5.10.5 Dotierte Kohlenstoffproben . . . . .	145
 <b>6. Zusammenfassung . . . . .</b>	 <b>153</b>



<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>159</b>
<b>Anhang 1 – Eigenschaften der untersuchten Materialien. . . . .</b>	<b>167</b>
<b>Anhang 2 – Ratenkoeffizienten . . . . .</b>	<b>169</b>
Danksagung . . . . .	173
Lebenslauf . . . . .	174



# 1. Einleitung

Die Wände von zukünftigen Fusionsreaktoren müssen großen thermischen und mechanischen Belastungen sowie hochenergetischem Neutronenbeschuss standhalten. Besonders im Bereich des Divertors müssen hohe Wärmemengen abgeführt werden können. Daher ist die Wahl geeigneter Wandmaterialien von entscheidender Bedeutung für den sicheren Betrieb dieser Reaktoren. Insbesondere Kohlenstoff ist aufgrund seiner exzellenten thermischen und mechanischen Eigenschaften für Divertor- oder Limiterplatten besser als andere Materialien geeignet [Parker97]. Allerdings sind mit dem Einsatz von Kohlenstoff auch einige Nachteile verknüpft. Die Wechselwirkung mit Wasserstoffplasmen führt zu einer starken Erosion durch Zerstäubung und durch chemische Erosion. Dies führt zu einer verhältnismäßig kurzen Lebensdauer der Komponenten. Ein großes Problem ist das Auftreten von Redeposition des Kohlenstoffs, welche an den unterschiedlichsten Stellen des Reaktorgefäßes auftritt, insbesondere in vom Plasma abgeschatteten Bereichen oder in Pumpzuleitungen. Es bildet sich eine amorphe Kohlenwasserstoffschicht aus, die einen hohen Wasserstoffanteil besitzen kann. Dies wird problematisch beim Einsatz von Tritium [Jacob98] [Federici99], das für die Fusionsreaktion nötig ist. Trotz dieser Nachteile sind Kohlenstoff-Materialien für den Einsatz im Divertor von ITER vorgesehen [Janeschitz01].

Die Erosionseigenschaften von Kohlenstoff unter dem Beschuss von Wasserstoff-Teilchen verschiedener Energien müssen daher isotonenabhängig bekannt sein. Dabei lässt sich die Erosion durch Erosionsausbeuten charakterisieren, welche durch die Anzahl der ausgelösten Kohlenstoffatome pro einfallendes Wasserstoffteilchen gegeben sind.

Aufgrund der vergleichsweise schlechten Zugänglichkeit und fehlender räumlich und zeitlich konstanter Bedingungen sind Fusionsexperimente zur gezielten Untersuchung von Erosionseigenschaften nicht geeignet, bieten auf der anderen Seite jedoch die Möglichkeit, die Erosion unter Reaktorbedingungen zu studieren. Systematische Untersuchungen dazu können entweder mit Ionenstrahl- oder mit Niederdruck-Plasmaexperimenten durchgeführt werden. Die Kombination der verschiedenen Experimente ermöglicht schließlich die Extrapolation der Erosionsdaten auf die Bedingungen zukünftiger Fusionsexperimente. Dabei werden Teilchenenergien von 10 eV bis 100 eV bei Teilchenflüssen von  $\sim 10^{23} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  auf die Oberfläche erwartet [Roth86a].

Kohlenstoff kann durch Wasserstoffbeschuss sowohl physikalisch (Zerstäubung) als auch chemisch (chemische Erosion) erodiert werden [Vietzke87]. In einem Plasma treffen stets Wasserstoffionen und -atome auf die Oberfläche. Gleichzeitige Wechselwirkung der Oberfläche mit Ionen und atomarem Wasserstoff führt zu einem synergistischen Effekt [Roth96], einer Erhöhung der Erosion gegenüber der Summe der Einzelprozesse durch chemische Zerstäubung [Hopf03]. Daher ist es nötig, die Teilchenflüsse von atomarem Wasserstoff und von Ionen zu bestimmen. In [Paulin00] wurden an einem ähnlichen Niederdruckplasma systematische Parametervariationen der Ionenenergie und der

Probentemperatur durchgeführt und deren Einfluss auf die Erosionsrate diskutiert und mit semiempirischen Modellrechnungen [Roth99] verglichen. Die Erosionsausbeute wurde in [Paulin00] mit Hilfe von Gewichtsverlustmessungen und optischer Emissionsspektroskopie bestimmt. Letztere Methode diente auch zur Ermittlung des Flusses atomaren Wasserstoffs auf die Probe, der sich als unabhängig vom Wasserstoffisotop erwies. Der Ionenfluss wurde aus der ambipolaren Diffusion abgeschätzt. Die resultierenden Erosionsausbeuten zeigten eine Abhängigkeit von der Ionenenergie, der Probentemperatur und dem Wasserstoffisotop.

In der vorliegenden Arbeit wird die chemische Erosion von Kohlenstoff in einem Niederdruckplasma untersucht, das sich besonders für den Bereich niedriger Teilchenenergien (Ionen: 5 – 30 eV) eignet, die mit Ionenstrahlexperimenten schwer zugänglich sind. Gleichzeitig können im Vergleich dazu aufgrund der höheren Teilchenflüsse auf die Probe in vergleichsweise kurzer Zeit hohe Teilchen-Fluenzen akkumuliert werden. Wichtige Parameter für die Erosion, wie z.B. die Teilchenflüsse auf die Probe, sind experimentell gut zugänglich und variabel.

Die vorliegende Arbeit erweitert die in [Paulin00] vorgestellten Untersuchungen. Um die dort erzielten Ergebnisse aufgreifen zu können, wurde ein Experiment gleichen Konzepts mit größerem Leistungsbereich aufgebaut und um neue Diagnostiken erweitert. Mit Hilfe eines energieauflösenden Massenspektrometers kann nun die Zusammensetzung der Ionen und deren Flüsse auf die Probe ermittelt werden. Dies ist aufgrund des unterschiedlichen Energieübertrags verschiedener Ionen auf die Oberfläche bedeutsam für die Erosionseigenschaften der Probe durch das jeweilige Plasma. Teilchendichten im Plasma werden mit einer Kombination verschiedener Diagnostiken gewonnen. Die optische Emissionsspektroskopie ermöglicht eine Zeitauflösung der Erosionsausbeuten, was bei der Untersuchung von dotierten Kohlenstoffmaterialien von Bedeutung ist. Dotierungen werden im Gegensatz zum umgebenden Kohlenstoff durch die verwendeten Wasserstoffplasmen nicht erodiert, so dass sich deren Oberflächenkonzentration mit zunehmendem Wasserstoffbeschuss erhöht. Somit wird eine Reduktion der Erosion erwartet. Nach der Plasmabehandlung wird die Morphologie der Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop ermittelt.

Betrachtungen für die Erosion werden isotonenabhängig durchgeführt. Ferner wird der Übergang zwischen den Isotopen durch eine Isotopenmischung untersucht.

## 2. Erosionsmechanismen von Kohlenstoff

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Erosionsmechanismen von Kohlenstoffoberflächen durch Wasserstoffplasmen vorgestellt. Der auf die Oberfläche gelangende Wasserstoff kann sowohl chemisch als auch physikalisch mit der Oberfläche reagieren und somit zur Erosion führen. Auch strahlungsinduzierte Sublimation kann zur Erosion beitragen. Die charakteristische Größe um die Erosionsprozesse zu beschreiben ist die Ausbeute  $Y$ , welche angibt, wie viele Kohlenstoffatome pro einfallendes Wasserstoffion freigesetzt werden. Dazu wird der Kohlenstofffluss von der Probe  $\Gamma_C$  auf den Fluss der einfallenden Wasserstoffionen bezogen  $\Gamma_{Ion}$ :

$$Y = \frac{\Gamma_C}{\Gamma_{Ion}} \quad (1)$$

Die Ausbeute hängt dabei vom Wasserstofffluss, der Zusammensetzung des Flusses (Ionen und Atome), dem Wasserstoffisotop, der Energie der einfallenden Teilchen, der Art des Kohlenstoffmaterials (dotiert/undotiert, kristallin/polykristallin, etc.), sowie von der Oberflächentemperatur ab. Im vorgestellten Plasma tritt immer die Kombination aus niederenergetischen Ionen und neutralem atomarem Wasserstoff auf, was einen starken Einfluss auf die Art der Erosionsmechanismen hat (siehe unten).

Grundsätzlich können drei verschiedene Teilchensorten mit der Oberfläche wechselwirken:

- Stabile Neutrale, welche keine Reaktion mit der Oberfläche zeigen (z.B.  $H_2$ ).
- Neutrale Radikale, welche mit der Oberfläche reagieren oder daran haften wie bei der chemischen Erosion (z.B. H).
- Ionen (dazu werden im Folgenden auch Neutrale mit einer Energie ab etwa 5 eV gezählt), welche zum einen an der Oberfläche haften können, zum anderen Teilchen aus der Oberfläche herausschlagen können wie bei der physikalischen Zerstäubung, oder wie bei der chemischen Zerstäubung das Haftvermögen für Radikale erhöhen (z.B.  $H_x^+$ ).

In Folgenden werden die verschiedenen Erosionsprozesse einzeln vorgestellt.

### 2.1 Physikalische Zerstäubung

Die physikalische Zerstäubung beschreibt das Herausschlagen von Oberflächenatomen durch Stöße mit einfallenden Ionen oder durch Stöße untereinander [Roth86]. Durch Stöße (im wesentlichen Zweierstöße) werden Atome im Material aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht und lösen so Stoßkaskaden aus. Dies führt zu einer Schädigung der Gitterstruktur und kann dazu führen, dass Atome, die durch den Stoß eine Energie erhalten, die größer als die Bindungsenergie ist, die Oberfläche verlassen können. Der maximale Energieübertrag  $E_{max}$  zwi-

schen einfallendem und getroffem Teilchen hängt dabei nur von den Massen der Stoßpartner ab:

$$E_{\max} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (2)$$

Der Energieübertrag ist also maximal bei gleichen Massen. Dadurch erwartet man einen Isotopeneffekt, der gerade im Falle von Wasserstoff und Deuterium besonders ausgeprägt sein sollte. Die Ausbeute der physikalischen Zerstäubung ist von der Ionenenergie abhängig. Die einfallenden Teilchen müssen mehr als die Oberflächenbindungsenergie des Materials liefern, um ein Teilchen aus der Oberfläche herauszulösen. Dies führt zu einer Materialabhängigkeit (z.B.: Kohlenstoff als Grafit oder Diamant). Im Falle von grafitischem Kohlenstoff beträgt die Bindungsenergie 7.4 eV. Die Schwellenergie für die physikalische Zerstäubung hängt vom Massenverhältnis der Stoßpartner ab und ist für Grafit in Wechselwirkung mit den für diese Arbeit relevanten Stoßpartnern in Tabelle 2.1 aufgeführt. Zusätzlich ist das Maximum der Ausbeute  $Y_{\text{Phys,max}}$  eingetragen.

Stoßpartner	$E_{\text{Schwelle}}$ [eV]	$Y_{\text{Phys,max}}$ [%]	$E (Y_{\text{Phys,max}})$ [eV]	Quelle
H	31	0.85	470	[Roth96], [Roth99]
D	27	2.5	470	[Roth96], [Roth99]
He	30.2	12	700	[Eckstein93]
Ne	69.6	60	4000	[Eckstein93]
Ar	71.7	110	10000	[Eckstein93]

**Tabelle 2.1:** Schwellenergie und Ausbeutemaximum für die physikalische Zerstäubung von Grafit.

Bei Ionenenergien ab etwa 100 eV hängt die Ausbeute zusätzlich vom Einfallswinkel, der Abweichung vom senkrechten Einfall um den Winkel  $\alpha$ , ab:  $Y \sim (\cos \alpha)^f \exp(f [1 - (\cos \alpha)^{-1}] \cos \alpha_{\text{opt}})$  [Yama83]. Nach Erreichen des optimalen Winkels und damit der maximalen Ausbeute fällt die Ausbeute bei noch größeren Winkeln durch Totalreflexion stark ab. Unterhalb von etwa 100 eV zeigt sich keine Winkelabhängigkeit mehr, da die Zerstäubung dann nur an der Oberfläche stattfindet, wo auch die gesamte Energie deponiert wird. Nach [Roth86] ändert sich auch die Winkelabhängigkeit mit der Oberflächenrauigkeit. Je rauer die Oberfläche, desto flacher die Winkelabhängigkeit. Es zeigt sich ein Maximum bei sehr flachen Einfallswinkeln. Der Effekt einer rauen Oberfläche ist, dass über alle möglichen Einfallswinkel gemittelt wird. Dadurch steigt bei rauer Oberfläche die Ausbeute unter senkrechtem Einfall [Roth89], [Roth91] sowie die Redeposition [Küstner97]. Die physikalische Zerstäubung ist weitgehend temperaturunabhängig.

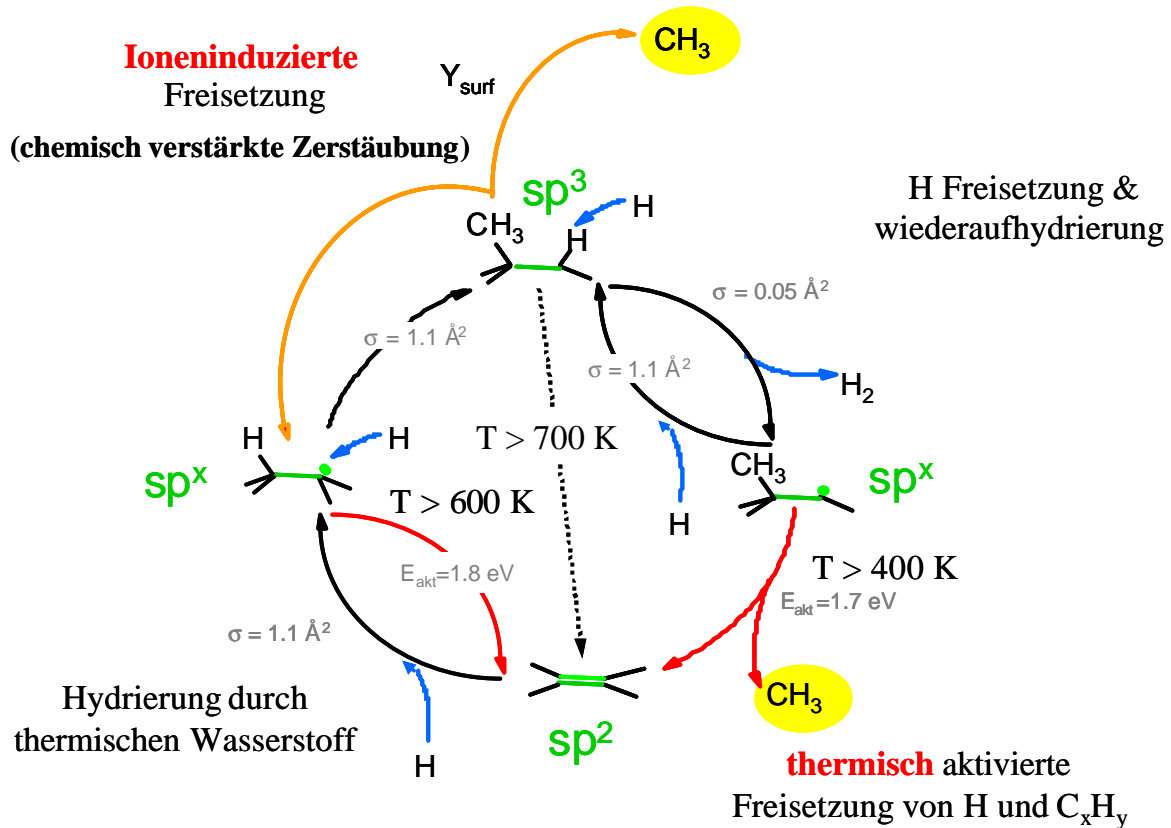
## 2.2 Die chemische Erosion

Neben der physikalischen Wechselwirkung von Grafit mit Ionen ist auch die chemische Wechselwirkung von Wasserstoff mit Kohlenstoff von großer Wichtigkeit. Auch unterhalb der Schwellenergie für physikalische Zerstäubung wird eine Erosionsausbeute von Kohlenstoff gemessen, die mit fallender Energie sinkt. Selbst bei Beschuss mit thermischem atomarem Wasserstoff kann bei Substrattemperaturen zwischen 500 und 900 K eine Ausbeute im Promillebereich festgestellt werden [Mech97], [Schenk92]. Molekularer Wasserstoff reagiert dagegen nicht mit Grafit [Roth91a]. Beim Einfall von thermischem atomarem Wasserstoff  $H^0$  bilden sich Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_y$  und  $C_3H_y$  [Roth84], [Schenk95], wobei bei niedrigen Ionenenergien  $C_2H_y$  und  $C_3H_y$  dominieren [Davis88], [Haasz90], [Yamada87]. Diese entstehen dort, wo die einfallenden Teilchen zur Ruhe kommen [Roth87], [Chiu94], was bei höheren Ionenenergien auch im Inneren der Probe sein kann. Dort entstehende  $CH_3$ -Radikale können zu  $CH_4$  aufhydriert werden und an die Oberfläche diffundieren [Vietzke84], [Vietzke87]. Die Erosionsausbeute von atomarem Wasserstoff auf Kohlenstoff ist temperaturabhängig und hat ihr Maximum bei etwa 550 bis 600 K [Davis88]. Die Position des Maximums ist dabei in geringem Maße Flussabhängig [Haasz86]. Die maximalen Ausbeuten betragen etwa  $Y = 0.1\%$  bis  $0.5\%$  C/ $H^0$ . Je nach Art des verwendeten Grafits kann die Ausbeute dabei um bis zu einem Faktor zwei variieren [Phillips84].

Aufgrund der Energie des einfallenden atomaren Wasserstoffs kann dieser nicht mit der Basisebene des Grafits reagieren, d.h. die Bindung des Wasserstoffs erfolgt an den Rändern oder anderen Defekten. Es gibt nun drei Reaktionen von atomarem Wasserstoff mit einer amorphen Kohlenwasserstoffschicht (a-C:H-Schicht) [Lutterloh94], [Biener93], [Biener94], [Horn94], [Schenk92], die auf Kohlenstoffoberflächen übertragbar sind, da auf Kohlenstoffoberflächen bei Wechselwirkung mit atomarem Wasserstoff immer eine Kohlenwasserstoffschicht entsteht: Die erste ist die Dehydrierung einer gesättigten  $sp^3$ - $CH_x$  Oberflächengruppe zu  $CH_{x-1}$  unter Bildung von  $H_2$ . Die zweite (sehr schnelle) Reaktion ist die Aufhydrierung von ungesättigten Kohlenstoffatomen mit  $sp$ - und  $sp^2$ -Konfiguration zu  $sp^3$ , d.h.  $\equiv CH$  bzw.  $=CH$  zu  $-CH_{2,3}$ . In Konkurrenz dazu steht die chemische Erosion durch Kohlenwasserstofffreisetzung während der Umordnung der ungesättigten Bindung nach Dehydrierung. Das in [Horn94] aufgestellte Modell in Abb. 2.1 zeigt die Reaktionsschritte.

Im Bereich von 400 K bis 700 K führt die Hydrierung von Kohlenstoff auf der Schichtoberfläche zu einem Wechsel vom  $sp^3$ - zum  $sp^2$ -Zustand. Wasserstoffeinfall induziert eine Reaktion, bei der  $H_2$  und ein  $sp^x$ -Zwischenzustand gebildet wird. Zentral ist hierbei die Annahme, dass wenn ein solcher radikaler Zwischenzustand thermisch aktiviert wird, ein benachbartes  $CH_3$ -Radikal durch die Bildung einer C=C Doppelbindung freigesetzt werden kann. Die Aktivierungsenergie hierfür liegt bei 1.7 eV. Wird dieser Zwischenzustand durch einfallendes  $H^0$  gesättigt, wird die Bindung wieder zu  $sp^3$  und die Bindungsenergie geht in die Umgebung über. Auf der linken Seite von Abbildung 2.1 ist die Hydrierung des  $sp^2$ -Zustandes zu  $sp^3$ -

$\text{CH}_3$  über den Zwischenzustand  $\text{sp}^x$  gezeigt. Dabei muss die obere Reaktion dreimal durchlaufen werden, um  $\text{sp}^3$  mit  $\text{CH}_3$  zu erhalten. Die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen (hauptsächlich  $\text{C}_2\text{H}_y$  und  $\text{C}_3\text{H}_y$ ) kann durch die Bindung von Kohlenwasserstoffketten statt  $\text{CH}_3$  am Radikalzentrum erklärt werden.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung von Reaktionsschritten von H-Atom-induzierter chemischer Erosion von a-C:H Schichten oder anderen aufhydrierten Kohlenstoffoberflächen [Biener94], [Horn94].

Dieses Reaktionsschema kann auch die Ergebnisse von Wasserstoff auf Graphit erklären. Bei Temperaturen unter 500 K ist die Wahrscheinlichkeit für die Hydrierungsreaktion von  $\text{sp}^2$  über  $\text{sp}^x$  nach  $\text{sp}^3$ - $\text{CH}_3$  hoch, d.h. die freien Bindungen an den Rändern der Graphitschichten werden zu  $\text{sp}^3$ - $\text{CH}_3$  umgebildet. Der Erosionsprozess ist thermisch aktiviert und die Reaktionswahrscheinlichkeit steigt mit steigender Temperatur. Oberhalb von 600 K dominiert die Umkehrreaktion ( $\text{sp}^x$  zu  $\text{sp}^2$ ), d.h. es werden keine  $\text{sp}^3$ - $\text{CH}_3$ -Precursor mehr gebildet. Dadurch sinkt die Ausbeute ab 600 K. Entgegen wirkt dem ab dieser Temperatur, dass die Freisetzung von  $\text{sp}^3$ - $\text{C}_x\text{H}_y$  durch eine niedrige Austrittsarbeit begünstigt ist und das System direkt in den  $\text{sp}^2$ -Zustand übergeht. Aufgrund der chemischen Natur der Wechselwirkung wird kein Isotopeneffekt erwartet.



Die chemische Erosion zeigt eine starke Materialabhängigkeit. Die Ausbeute von Kohlenstoff durch Wasserstoff steigt von einer Diamantkonfiguration zu einer weichen a-C:H-Schicht um einen Faktor 1000.

Eine Dotierung des Kohlenstoffs kann sowohl den Oberflächenprozess, als auch den thermisch aktivierten Prozess zur Freisetzung von Methylradikalen verringern [Balden01], wodurch die Erosionsausbeute sinkt.

## 2.3 Die chemische Zerstäubung

Wechselwirken energetische Teilchen und atomarer Wasserstoff gemeinsam mit der Oberfläche wie im vorliegenden Fall, wird ein synergistischer Effekt beobachtet: Die resultierende Ausbeute ist größer als die Summe der Einzelausbeuten. Je nach Verhältnis Ionen/Neutrale kann die Ausbeute um einen Faktor 1.5 bis 15 erhöht werden [Haasz84], [Haasz87], [Fantz01], ist jedoch nicht proportional zu diesem Verhältnis. Im Wesentlichen sind zwei Prozesse dafür verantwortlich:

Durch den Beschuss der Oberfläche mit Ionen können die schwach gebundenen  $\text{CH}_3$ -Radikale schon durch niedrige Energien abgelöst werden ( $Y_{\text{surf}}$ ). Dieser Effekt wird chemisch verstärkte physikalische Zerstäubung genannt.

Ein weiterer Erosionsmechanismus beim Zusammenwirken von Ionen und Neutralen ist die chemische Zerstäubung [Hopf03]. Wenn einfallende Ionen C-C-Bindungen aufbrechen, werden die offenen Bindungen instantan durch den atomaren Wasserstoff besetzt. Dies führt zur Bildung von  $\text{C}_x\text{H}_y$ , welche zur Oberfläche diffundieren und desorbieren. Die Schwellenergie für diesen Prozess liegt nahe der Energie, die benötigt wird um die  $\text{C}_x\text{H}_y$  freizusetzen und beträgt ungefähr 5 eV. Da eine Kombination von chemischer Erosion und physikalischer Zerstäubung (nicht-linearer Zusammenhang!) vorliegt, ist die chemische Zerstäubung sowohl energie- als auch temperaturabhängig und es wird ein Isotopeneffekt erwartet. Zudem ist die Erosion vom Flussverhältnis neutraler Wasserstoff zu Ionen  $R = \Gamma_{\text{H}} / \Gamma_{\text{Ion}}$  abhängig. Die Erosionsausbeute pro Ion  $Y_{\text{Ion}}$  steigt mit zunehmendem R [Hopf03].

## 2.4 Selbstzerstäubung und Redeposition

Atome oder Moleküle, die durch Erosion von der Oberfläche emittiert werden, können im Plasma ionisiert werden und wieder auf die Probe beschleunigt werden. Das Maximum der Ausbeute der physikalischen Zerstäubung von Kohlenstoff durch Kohlenstoffionen liegt bei etwa 3 keV und beträgt  $Y_{\text{phys}}(\text{C}) = 24 \%$ . Die Schwellenergie liegt bei 35 eV [Eckstein93]. Bei  $\text{C}_x\text{H}_y$  bzw.  $\text{C}_x\text{D}_y$  Molekülen kann die Schwellenergie aufgrund der höheren Masse im Vergleich zu Wasserstoff oder Deuterium niedriger liegen, da der Impulsübertrag auf die Oberfläche entsprechend höher ist. Lagern sich die erodierten Kohlenwasserstoffe als Ionen oder

Neutrale mit hohem Haftkoeffizienten wieder auf der Oberfläche an, spricht man von Redeposition.

## **2.5 Strahlungsinduzierte Sublimation**

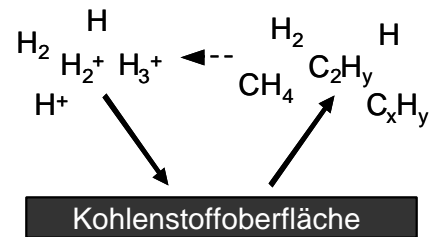
Dieser Erosionsmechanismus soll nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden, da er erst ab Oberflächentemperaturen von etwa 1200 K einsetzt, die mit dem vorhandenen Aufbau nicht erreicht werden können. Strahlungsinduzierte Sublimation lässt sich durch eine Abhängigkeit der Emission von Zwischengitteratomen von deren Produktionsrate und ihrer Möglichkeit mit Leerstellen zu rekombinieren beschreiben. Leerstellen können oberhalb von 1000 K diffundieren und sog. Leerstellenlinien bilden, die dann kollabieren können. Dieser Effekt ist rein physikalischer Natur, er skaliert mit dem Energieübertrag beim elastischen Stoß [Roth84] [Roth86a].

## **2.6 Strahlenschäden**

Bei Beschuss von Kohlenstoff mit hochenergetischen Ionen (einige keV) können sich dessen Kristallite entlang der Ebenenstruktur aufspalten. Je nach Oberflächentemperatur ergibt sich ein unterschiedlicher Ordnungsgrad. Bei Raumtemperatur bildet sich schon bei geringen Strahlendosen eine vollständig amorphe Schicht aus. Dies wird schon bei etwa 600 K nicht mehr beobachtet [Niwase88]. Ab etwa 1770 K Substrattemperatur beginnt die Ausheilung der Defekte. Oberhalb von 2570K wird eine vollständige dreidimensionale Ordnung erreicht [Lang95]. Erzeugt werden die Defekte durch elastischen Energieübertrag der einfallenden Ionen, wobei der Unterschied in der chemischen Natur der Teilchen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Gitteratome können durch den elastischen Stoß permanent verschoben werden, so dass Fehlstellen entstehen, die entweder Leerstellen oder Zwischengitteratome mit freien Bindungen sind. Durch Diffusion rekombinieren die Fehlstellen entweder oder bilden größere Defektstrukturen aus [Kelly81]. Es könne sich Blasen oder linsenartige Öffnungen bilden, die sich mit Gas füllen [Niwase89], [Niwase91] und so zur Ablösung von 200 nm dicken Grafit-schichten führen können [Roth88].

## 2.7 Erosionsmechanismen im verwendeten Experiment

Im vorhandenen Experiment trifft immer eine Mischung von neutralen Atomen oder Molekülen und Ionen auf die Oberfläche (Abbildung rechts). Die Erosion des Kohlenstoffs wird durch eine Kombination von chemischer Zerstäubung, chemischer Erosion und Redeposition bestimmt. Bei höheren Ionenenergien (ab etwa 30 eV) ist zusätzlich ein Beitrag der physikalischen Zerstäubung zu erwarten. Ein Vergleich der Erosionsausbeuten zwischen verschiedenen Experimenten ist daher kompliziert. Für jedes Experiment müssen dazu alle relevanten Parameter (Teilchenflüsse und -energien, Proben temperatur, Flussverhältnis R) bekannt sein.



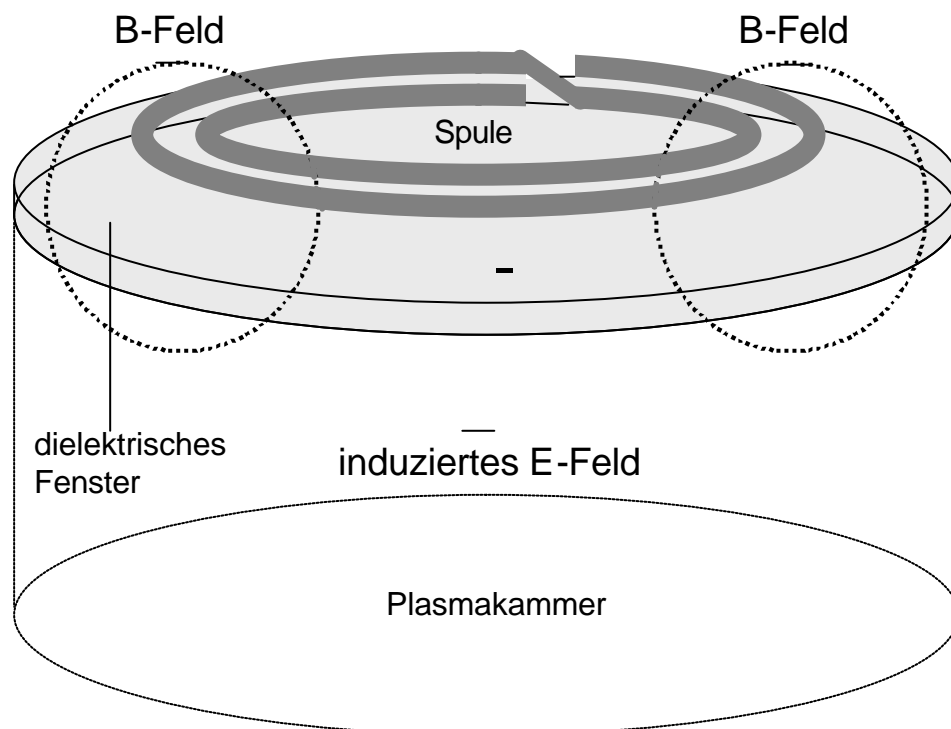


### 3. Experimenteller Aufbau und Diagnostiken

In diesem Kapitel wird das verwendete Niederdruckplasma vorgestellt. Beschrieben werden die Art der Plasmaerzeugung, die Geometrie und die Koordinaten des verwendeten Reaktors sowie die Art, Anordnung und Funktionsweise der Diagnostiken.

#### 3.1 Konzeption des Experiments

Die Wände von Fusionsreaktoren müssen vielfältigen Belastungen durch Penetration von Teilchen und Strahlung standhalten. Aufgrund seiner exzellenten thermischen und mechanischen Eigenschaften ist Kohlenstoff für den Einsatz in hochbelasteten Teilen des Divertors von ITER geplant. Durch die Wechselwirkung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff (hauptsächlich niederenergetische Ionen) ist die Lebensdauer der Komponenten aufgrund von Erosion begrenzt. Im Energiebereich ab etwa 50 eV existiert eine breite Datenbasis an Erosionsdaten, die durch Ionenstrahlexperimente gewonnen wurden. Niedertemperaturplasmen bieten nun die Möglichkeit das Ionenenergiespektrum hin zu kleineren Energien zu erweitern. Dafür wurde in dieser Arbeit das von Keller [Keller89] vorgeschlagene Konzept einer planaren, induktiv gekoppelten Entladung aufgegriffen (Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.1:** Funktionsweise des planaren ICP.

Die im Wesentlichen rotationssymmetrische Anordnung des planaren ICP (**I**nductively **C**oupled **P**lasma) hat einige Vorzüge für Untersuchungen zur Plasma-Wand-Wechselwirkung.

Durch das von der Spule erzeugte Magnetfeld wird in der Plasmakammer ein rotationssymmetrisches elektrisches Feld induziert, das parallel zur Spulenebene ausgerichtet ist. Wird eine Probe so in das Experiment eingebracht, dass die Oberfläche parallel zur Spulenebene ist, werden keine Elektronen und insbesondere keine Ionen durch dieses E-Feld auf die Probe beschleunigt, d.h. die Ionen werden nur durch die Plasmarandschicht auf die Probe beschleunigt. Daher sind die Ionenenergien niedrig, typischerweise im Bereich einiger zehn Elektronenvolt. Gleichzeitig können im Vergleich zu Ionenstrahlexperimenten höhere Ionenflüsse (Faktor ~50) erzielt werden, so dass in kurzer Zeit vergleichsweise hohe Fluenzen (auf die Oberfläche treffende Teilchen) erzielt werden können. Zu beachten ist dabei, dass neben den Ionen gleichzeitig immer neutraler atomarer Wasserstoff mit der Oberfläche wechselwirkt, was zu einem synergistischen Effekt führt, der die Erosion erhöht (näheres siehe Kapitel 2). Wie bereits in [Paulin00] gezeigt, sind die Plasmaparameter parallel zur Spulenebene im Bereich der Achse, also über die gesamte Probenoberfläche (typisch:  $30 \times 30 \text{ mm}^2$ ) homogen.

### **3.1.1 Allgemeine Eigenschaften des ICP**

Da der Durchmesser der Reaktorkammer nur wenig größer als der Durchmesser der planaren Spulen und damit der Anregungszone ist, füllt das Plasma unter allen Bedingungen die gesamte Reaktorkammer aus. Das hat den Vorteil, dass die Geometrie des Plasmas konstant ist. Das Plasma hat somit auch immer Kontakt zu der es umfassenden geerdeten und gekühlten Edelstahlwand und zur Borosilikatplatte. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Borosilikatplatte durch chemische Erosion oder physikalische Zerstäubung angegriffen wird. Dadurch können geringe Mengen an Verunreinigungen ins Plasma gelangen. Einflüsse von Wandmaterialien auf Plasmen in diesem Reaktor werden in [Meir04] ausführlich diskutiert. Die Zündung eines Plasmas erfolgt zunächst ohne die Erdung des Polarisators, da es bei einem rein induktiven Betrieb nicht möglich ist, im vorhandenen Leistungsbereich ein Plasma zu erzeugen. Durch Variation der Leistung im Plasmabetrieb kann man zwischen zwei Regimes wechseln, der E-Mode (CCP) und der H-Mode (ICP). Bei niedriger Leistung brennt das Plasma intensitätsschwach. Die Elektronendichte liegt hier typischerweise unterhalb von  $n_e = 10^{15} \text{ m}^{-3}$ , gemessen mit der Langmuir-Sonde. Das Plasma befindet sich in der E-Mode, die Antenne fungiert als Elektrode, die Leistungseinkopplung ins Plasma erfolgt kapazitiv (CCP). Bei höherer Leistung springt das Plasma in einen hellen Betriebsmodus, der H-Mode in welcher die Leistung induktiv in das Plasma eingekoppelt wird (ICP). Die Elektronendichte ist in diesem Betriebsmodus höher ( $>$  Faktor 10). Die Schwellenleistung ist dabei gasartabhängig. Weiterhin wird in manchen Entladungen ein Hystereseeffekt festgestellt, wobei der Übergang von E nach H eine höhere Schwellenenergie als der Übergang von H nach E besitzt [Kadetov03]. Diese Hysterese beruht auf einem nicht-linearen Effekt in der Energiebilanzgleichung, die Elektron-Elektron-Stöße und Ionisation in

mehreren Stufen berücksichtigt [Turner99]. Elektron-Elektron-Stöße treten in jeder Entladung auf, sind jedoch beim vorhandenen Experiment aufgrund des niedrigen Ionisationsgrades ( $\alpha \approx 10^{-5}$ ) im verwendeten Experiment vernachlässigbar. Besitzen Gase metastabile Niveaus, kann die mehrstufige Ionisation wichtig werden. Tritt einer dieser Effekte in Kraft, kann die Energiebilanzgleichung mehrere Lösungen für einen Wert der Eingangsleistung besitzen, was zu einer Verschiebung der Schwelle führt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden ausschließlich in der H-Mode durchgeführt. Ein Hystereseeffekt kann bei dem verwendeten Reaktor nicht festgestellt werden, die Schwelle des Übergangs hängt aber vom verwendeten Gas ab.

### 3.1.2 Heizmechanismen für Elektronen im ICP

Prinzipiell können Heizmechanismen für Elektronen im ICP wie folgt charakterisiert werden [Seo00]: Heizung durch Stöße (Ohmsche Heizung) bei höheren Drücken sowie stochastische Heizung (E-Mode) und stoßfreie Heizung (*collisionless heating*, H-Mode) bei niedrigen Drücken. Auch die Ionen werden durch das induzierte elektrische Feld beschleunigt, thermalisieren aber aufgrund gleicher Massen durch Stöße mit den Neutralteilchen. Die Iontemperatur ist somit gleich der Gastemperatur.

#### 3.1.2.1 Ohmsche Heizung

Die makroskopische Elektronenstromdichte  $J$  ist durch die mittlere Elektronen-Geschwindigkeit  $\mathbf{u}$  gegeben:  $J = en\mathbf{u}$ . Die Kopplung zwischen der Stromdichte  $J$  und dem induzierten HF-E-Feld ist lokal gegeben durch:

$$J_0 = \mathbf{s}_p E_0 \text{ mit } \mathbf{s}_p = \frac{e^2 n_e}{m_e (\mathbf{n}_{en} + i\mathbf{w}_{eff})} \quad (3)$$

mit der Elektron-Neutralteilchen-Stoßfrequenz  $\mathbf{n}_{en}$  im HF-Feld und der effektiven HF-Frequenz  $\mathbf{w}_{eff}$ , bei der der Einfluss von Stößen auf den Plasmawiderstand berücksichtigt ist ( $\mathbf{w}_{eff} = \mathbf{w}_{HF}$  bei niedrigen Drücken). Bei diesem Ansatz oszilliert  $\mathbf{u}$  kohärent, eilt aber um weniger als  $90^\circ$  hinter dem elektrischen Feld her, was zu einer Ohmschen Leistungsübertragung pro Einheitsvolumen führt:

$$P_{Ohmsch} = \frac{1}{2} \text{Re } J \cdot E_0^* = \frac{1}{2} |E_0|^2 \text{Re}(\mathbf{s}_p) = \frac{1}{2} |J_0|^2 \text{Re}(\mathbf{s}_p^{-1}). \quad (4)$$

Der fundamentale Mechanismus, der die Energie des elektrischen Feldes in thermische Energie verwandelt, ist der Bruch der Phasenbeziehung der Geschwindigkeit und des Feldes

bei der Bewegung einzelner Elektronen durch Stöße. Die gesamte Kraft, die auf ein einzelnes Elektron wirkt (durch elektrisches Feld und Stöße), wird räumlich inhomogen und nicht-periodisch in der Zeit.

### 3.1.2.2 Stoßfreie Heizung

Speziell bei Drücken, bei denen die freie Weglänge der Elektronen groß gegen die Abmessungen der Plasmakammer ist, wird ein zusätzlicher Heizmechanismus wichtig: die stoßfreie Heizung. Dies ist bei der vorhandenen Reaktorgeometrie für Drücke  $\leq 1$  Pa der Fall (Abmessungen siehe nächstes Kapitel). Einige Erklärungsansätze für die stoßfreie Heizung werden im Folgenden behandelt.

Ein räumlich inhomogenes Feld der Dicke  $d$  kann selbst zur Heizung der Elektronen führen, wenn deren thermische Geschwindigkeit groß genug ist, um die Inhomogenität in einer Zeit, die klein gegen die Feldperiode und die Stoßfrequenz  $n_{en}$  ist ( $v_{th}/d \gg \omega, n_{en}$ ) zu durchqueren [Turner93] [Liber98]. Ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer als die Abfalllänge des elektrischen Feldes, dann wird die Verteilung der gerichteten und gewonnenen Energie im Plasma anisotrop, d.h. die Elektronen werden geheizt.

Ein Ansatz von [Rauf97] beruht darauf, dass die stoßfreie Heizung durch eine resonante Wechselwirkung zwischen Elektronen und der von der Antenne ins Plasma propagierenden elektromagnetischen Welle erfolgt. Elektronen mit Geschwindigkeiten, die vergleichbar mit der Phasengeschwindigkeit der Welle sind, wechselwirken resonant mit der Welle und gewinnen so Energie von dieser, werden also wie in einem dc-Feld beschleunigt.

Darüber hinaus hat die endliche Größe der Plasmakammer einige Konsequenzen auf die stoßfreie Heizung [Kagano96]. Bei kleinem Druck wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen  $l_{fe}$  größer als die charakteristischen Längen  $L$  und  $d$  des Plasmas ( $L$ : Plasmalänge). Im stoßfreien Fall ( $l_{fe} \gg L$ ) wechselwirken die Elektronen wiederholt mit der Schicht des inhomogenen Feldes (Dicke  $d$ ), indem sie an der Plasmarandschicht reflektiert werden. Dies geschieht mit der Frequenz  $\omega = \pi v_{\perp}/2L$ . Dabei ist  $v_{\perp}$  die Geschwindigkeit der Elektronen senkrecht zu den Plasmagrenzen und damit senkrecht zum E-Feld. In diesem Fall ist die endliche Größe und Form des Plasmas ausschlaggebend für die Elektronendynamik und die stochastische Heizung. Dies führt zu einer Resonanz der Durchgangszeit, einer Phasenbeziehung zwischen nachfolgenden Wechselwirkungen mit dem E-Feld, wenn  $\omega$  proportional zu ganzzahligen Vielfachen  $k$  der Anregungsfrequenz ist:  $\omega = 2\pi k \omega$ . Kaganovich *et al.* [Kagano96] definieren verschiedene Regimes der Elektronenheizung, die von relativen Werten von  $\omega$ ,  $l_{fe}$  und  $d$  abhängen. Danach existiert für  $L > l_{fe} > d$  ein hybrides Heizungs-Regime, worin aufeinanderfolgende Wechselwirkungen innerhalb  $d$  eher durch Stöße mit Neutralen in der Region  $d < x < L$  verursacht werden als durch Reflexion am Randschichtpotential.



Welcher Mechanismus exakt die stoßfreie Leistungsaufnahme der Elektronen auch verursacht, es handelt sich um einen Effekt so genannter warmer Plasmen, d.h. Plasmen in denen die thermische Bewegung der Elektronen nicht vernachlässigbar ist. Eine direkte Konsequenz daraus ist, dass ein elektrisches Feld, das an einem Teil des Plasmas angelegt wird, den Strom an einer anderen Stelle im Plasma beeinflussen kann. Daher muss die klassische Beziehung für die Leitfähigkeit des Plasmas (3) ersetzt werden durch:

$$J = \int_r \Sigma(r) E(r) dr, \quad (5)$$

mit einer vom Ort abhängigen Leitfähigkeit  $\Sigma(r)$ . Dieses Phänomen der Diffusion des HF-Stromes durch die räumliche Dispersion der Leitfähigkeit, welche von der thermischen Geschwindigkeit herrührt, ist verantwortlich für den anomalen Skin-Effekt.

Nach [Ramam03] wird die stoßfreie Heizung wichtig, wenn  $(l/d_0)^2 \geq 1$ , also wenn die effektive freie Weglänge der Elektronen  $l = \sqrt{2eT_e/m_e} / \sqrt{\mathbf{w}^2 + \mathbf{n}_{ee}^2}$  größer als die Eindringtiefe  $d_0 = (c/\mathbf{w}_p)(1 + \mathbf{n}_{ee}^2/\mathbf{w}^2)^{1/4}$  wird. Dabei bezeichnet  $T_e$  die Elektronentemperatur,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $\mathbf{w}$  die Anregungsfrequenz (27.12 MHz),  $\mathbf{w}_p$  die Plasmafrequenz und  $\mathbf{n}_{ee}$  die Elektronenstoßfrequenz. Das Verhältnis ist bei den untersuchten Wasserstoff-Helium-Plasmen bei Drücken größer 1 Pa immer kleiner eins, so dass hier die stoßfreie Heizung keine Rolle spielt. Lediglich bei Argonplasmen kann diese bei niedrigen Drücken aufgrund hoher Elektronendichten ( $\mathbf{w}_p$  steigt) wichtig werden.

### 3.2.3 Elektronenenergieverteilungsfunktion

In Niederdruckplasmen kann die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF) von einer Maxwellverteilung abweichen, die gegeben ist durch:

$$f(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\mathbf{p}}} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T_e)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_e}\right) dE \quad (6)$$

Typische Werte für den Ionisationsgrad  $\alpha$  liegen zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-7}$ . Durch zu wenige Elektron-Elektron-Stöße bei geringen Elektronendichten und durch inelastische Stöße ist es möglich, dass die Elektronen untereinander nicht thermalisieren und damit die Energieverteilung von einer Maxwellverteilung abweicht. Ferner können zusätzliche energieselektive Heizmechanismen die Form der EEVF beeinflussen. Inelastische Stöße von Elektronen mit Neutralteilchen, z.B. Anregung elektronischer Niveaus, Ionisation oder bei Molekülen die Anregung von Vibrations- oder Rotationsniveaus, führen zu einem Absinken der EEVF bei höheren Elektronenenergien ab der Schwellenergie der relevanten Prozesse und

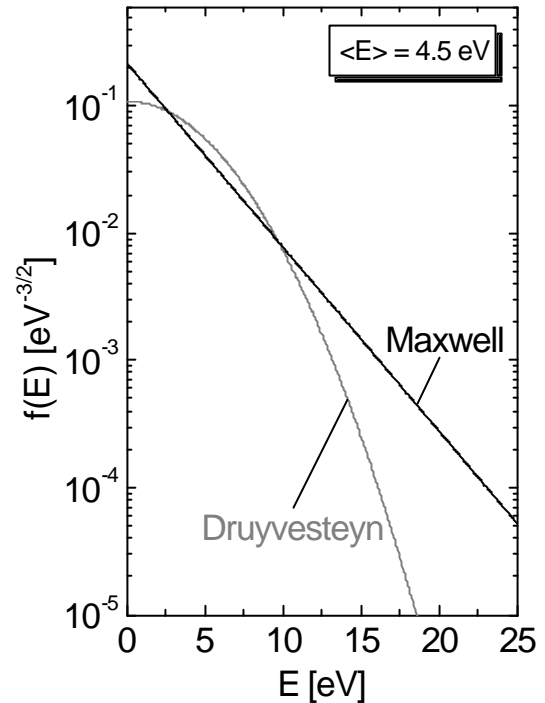
zu einem Anstieg bei niedrigen Energien. Ein Beispiel einer solchen Form ist durch die Druyvesteyn-Verteilung beschrieben:

$$f(E)dE = \frac{2}{\Gamma(3/4)} \left( \frac{2\Gamma(5/4)}{3\Gamma(3/2)} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T_e)^{3/2}} \exp \left( - \left( \frac{2\Gamma(5/4)}{3\Gamma(3/4)} \frac{E}{k_B T_e} \right)^2 \right) dE \quad (7)$$

Dabei ist  $\Gamma(x)$  die Gammafunktion. Die EEVF wird normiert, so dass

$$\int_0^{\infty} f(E) \sqrt{E} dE = 1 \quad (8)$$

erfüllt ist. Je höher der Ionisationsgrad und damit die Elektronendichte, desto eher kann von einer Maxwellverteilung ausgegangen werden [Ferreira84]. Nur in diesem Fall darf man streng genommen von einer „Elektronentemperatur“  $T_e$  sprechen. Allerdings wird  $T_e$  häufig auch verwendet um nicht-Maxwell-Verteilungen zu charakterisieren. Abbildung 3.2 zeigt einen Vergleich einer Maxwell-Verteilung mit einer Druyvesteyn-Verteilung. Der Zusammenhang zwischen mittlerer Energie  $\langle E \rangle$  und  $T_e$  ist durch  $\langle E \rangle = 3/2 k_B T_e$  gegeben. Im Folgenden werden die verschiedenen Möglichkeiten der Energieeinkopplung und dem daraus resultierenden Einfluss auf die EEVF beschrieben.



**Abbildung 3.2:** Vergleich einer Maxwell-EEVF mit einer Druyvesteyn-EEVF

### 3.2.3.1 Einfluss der Heizmechanismen auf die EEVF

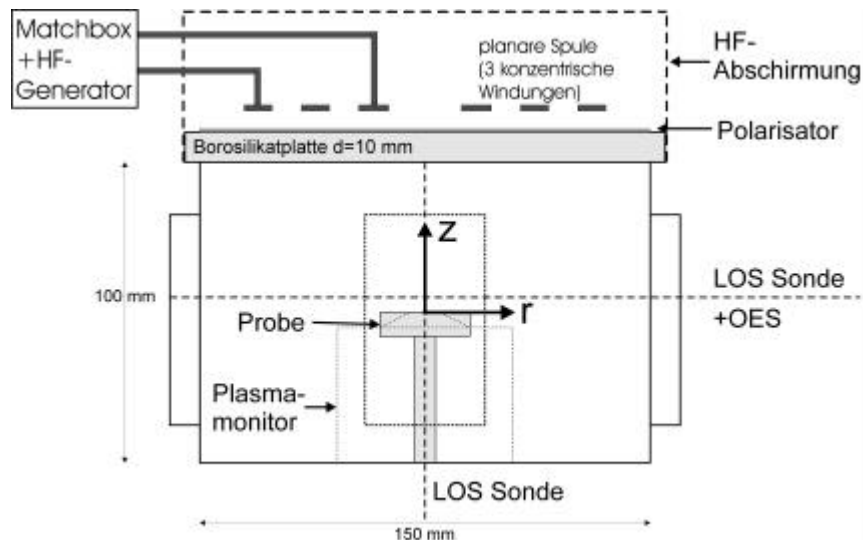
Im Bereich höherer Drücke von einigen Pa dominiert die Ohmsche Heizung der Elektronen, unterhalb von etwa einem Pa die stoßfreie Heizung. Im ersten Fall führen inelastische Stöße mit Neutralteilchen zu einem Absinken der EEVF gegenüber einer Maxwellverteilung im Energiebereich ab der Schwellenergie der relevanten Prozesse. Die stoßfreie Heizung führt aufgrund der Beschleunigung schneller Elektronen zu einer Erhöhung des höherenergetischen Teils der EEVF gegenüber Maxwell. Seo *et al.* [Seo00] finden für Argon bei einem Druck von 6.5 Pa den Übergang von einer Bi-Maxwell-Verteilung mit erhöhter Temperatur des

höherenergetischen Teils über eine Maxwellverteilung hin zu einer Druyvesteyn-Verteilung (7) bei 13 Pa.

### 3.2 Der Plasmareaktor

Der Plasmareaktor, der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, ist in der Geometrie und der Art der Leistungseinkopplung identisch mit dem in [Paulin00] beschriebenen Reaktor, er ist jedoch auf höhere maximale Eingangsleistung (600 W statt 300 W) ausgelegt. Die Anordnung der Diagnostikflansche und Beobachtungsfenster wurde auf die Erfordernisse der vorgestellten Untersuchungen abgestimmt. In Abbildung 3.3 ist die zylindersymmetrische Kammer (Durchmesser 150 mm, Höhe 100 mm) dargestellt.

Zur Diagnostik stehen vier Flansche mit  $71 \times 40 \text{ mm}^2$  zur Verfügung. Diese ermöglichen Sichtstrahlen der optischen Emissionsspektroskopie bis etwa 1 cm unterhalb der Deckplatte. Ferner kann so an diesen Aufbau ein Ellipsometer angebracht werden. Zusätzlich ist die Kammer mit vier Flanschen (ISO-KF25) für Gaseinlass, Druckmessung und Belüftung ausgerüstet. Die Reaktorwände sind wassergekühlt, um thermische Belastungen auf die Vakuumdichtungen zu minimieren. Induktive Kopplung wird durch eine planare Spule mit drei konzentrischen Windungen erreicht, die sich 7 mm über der Borosilikatscheibe (Dicke 10 mm) befindet. Ein radial geschlitzter, geerdeter Faraday-Polarisator befindet sich zwischen Spule und Borosilikatscheibe, um kapazitive Anteile der HF zu unterdrücken. Ein Hochfrequenzgenerator, der bei einer Frequenz von 27.12 MHz arbeitet, liefert eine maximale Leistung von 600 W. Um die Ausgangsimpedanz des Generators von  $50 \Omega$  auf die variable Impedanz des Plasmas anzupassen, besteht das Anpassungsnetzwerk (Matchbox) aus zwei regelbaren Vakuumkondensatoren. Das verwendete Pumpsystem besteht aus einer wide-range-Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von  $60 \text{ l s}^{-1} \text{ N}_2$  mit einer Membranpumpe mit  $4.7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  als Vorpumpe. Der Hintergrunddruck wird mit einem kombinierten Druckmessgerät (Pirani- und Heisskathodenmessröhre) ermittelt und beträgt  $\leq 8 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . Der Arbeitsdruck wird über ein Eckventil geregelt und gasartunabhängig mit einem Baratron Druckmessgerät gemessen. Die Arbeitsgase werden dem Vakuumgefäß über drei kalibrierte Massendurchflussregler zugeführt. Zwei der Regler sind auf Helium bei einem maximalen Durchfluss von 10 bzw. 40 sccm, der dritte auf molekularen Wasserstoff bei 20 sccm kalibriert. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde ein konstanter Durchfluss von 20 sccm verwendet. Mit diesem Reaktor sind Plasmen in einem Druckbereich von etwa 1 - 100 Pa möglich, abhängig von Gasmischung und Leistung.



**Abbildung 3.3:** Aufbau der Plasmakammer mit Probenhalter. Die Position der Probe definiert das Koordinatensystem.

### 3.2.1 Der Probenhalter für Erosionsmessungen

Um die verschiedenen untersuchten Substrate ins Plasma einzubringen, wurden verschiedene Probenhalter verwendet. Zwei Probenhalter haben eine dem Plasma zugewandte Fläche von  $30 \times 30 \text{ mm}^2$ , was der Standardgröße der verwendeten Proben entspricht. Beide sind elektrisch und thermisch gegen das Reaktorgehäuse isoliert und es kann eine Vorspannung von  $\pm 30 \text{ V}$  angelegt werden. Größere Spannung führt zu Oberflächenentladungen am Probenhalter sowie zu Spannungsdurchbrüchen auf die Probe, was eine Verfälschung der Messungen zur Folge hat. Der Einfluss der Probe auf das Plasma wird dadurch minimiert, in dem die Probe unterhalb der Region maximaler Teilchenproduktion platziert wird. Ein Probenhalter kann aktiv gekühlt werden, um eine Substrattemperatur von  $300 \text{ K}$  zu erhalten. Der Zweite kann mittels eines Mantelheizleiters auf eine Temperatur von bis zu  $750 \text{ K}$  geheizt werden. Die Substrattemperatur wird mit einem Mantelthermoelement gemessen, welches seinen Messkopf in einer Vertiefung an der Oberseite des Probenhalters hat und somit in direktem Kontakt zum Substrat steht. Der Fehler bei der Temperaturbestimmung wird auf  $\pm 50 \text{ K}$  festgesetzt. Die Substrate werden mechanisch auf den Probenhalter gedrückt, um bestmöglichen Wärmekontakt zu haben. Wird die Probe weder gekühlt noch geheizt, stellt sich eine Temperatur von etwa  $500 \text{ K}$  ein, welche etwas unter der Gastemperatur im Plasma (etwa  $600 \text{ K}$ ) liegt. Diese Differenz liegt an der nicht perfekten thermischen Isolation des Probenhalters gegenüber der Kammerwand (Wärmeleitung, Schwarzkörperstrahlung). Um den Einfluss der Substratfläche untersuchen zu können, kann ein großflächiger Probenhalter ( $\varnothing 14 \text{ cm}$ ) eingebaut werden, der allerdings nicht elektrisch gegen die Reaktorwand isoliert ist, weshalb keine Vorspannung angelegt werden kann.

## 3.3 Diagnostiken

### 3.3.1 Gewichtsverlust

Die einfachste Möglichkeit, den Kohlenstofffluss von der Probe zu messen ist, die Probe vor und nach der Plasmabehandlung zu wiegen. Der gesamte Gewichtsverlust wird dabei dem Verlust von Kohlenstoffatomen zugeschrieben. Die dafür verwendete, selbstkalibrierende Waage hat eine Genauigkeit von  $\pm 0.1$  mg.

Aus dem Gewichtsverlust  $\Delta m$  in der Zeit  $\Delta t$  ergibt sich der Kohlenstofffluss  $\Gamma_C$  zu:

$$\Gamma_C = \frac{\Delta m \cdot N_A}{m_{mol} \cdot A_{Probe} \cdot \Delta t} . \quad (9)$$

$A_{Probe}$  bezeichnet die plasmaseitige Fläche der Probe und  $N_A$  die Avogadro-Konstante.

#### 3.3.1.1 Fehler der Gewichtsverlustmessungen

Bei den Gewichtsverlustmessungen zur Bestimmung des Absolutwertes des Kohlenstoffflusses von der Probe spielen verschiedene systematische Fehlerquellen eine Rolle. Neben der Ungenauigkeit der Waage ist eventueller Abrieb beim Ein- und Ausbau der Probe ein möglicher Fehler. Eine dritte Fehlerquelle ist die Fläche der Probenoberfläche. Zusätzlich zu der dem Plasma zugewandten Seite mit einer Fläche von  $9 \text{ cm}^2$  (abzüglich der Halterungen) müssen die Ränder der Probe berücksichtigt werden. Nach [Scheubert01] treffen die Ionen hier ebenfalls senkrecht auf die Oberfläche. Da die Randfläche etwa 30% der Gesamtfläche ausmacht, muss diese bei der Berechnung des Kohlenstoffflusses berücksichtigt werden. An den Kanten der Probe kann es zu höheren Feldstärken kommen, wodurch lokal die Erosion durch die erhöhte Ionenenergie steigt, so dass sich insgesamt der Fehler bei der Bestimmung der Massendifferenz zu  $\pm 0.5$  mg summiert.

Bei der Verwendung dotierter Proben wird der Kohlenstofffluss überschätzt wenn einzelne Körner des dotierten Materials von der Oberfläche abgelöst werden, da die Masse der Dotierungen größer als die Masse des Kohlenstoffs ist. Dem entgegen steht die Verringerung der effektiven Oberfläche, da die Dotierungen durch die in dieser Arbeit verwendeten Plasmen nicht erodiert werden.

#### 3.3.1.2 Probenpräparation

Die Oberflächen (incl. Ränder) der verwendeten Grafitproben (R6650M und R6710) wurden vor den Messungen mit P2000 Schleifpapier präpariert und anfallender Staub mit Druckluft entfernt. Die Oberfläche der dotierten Proben war vor der Plasmabehandlung poliert.

### 3.3.2 Emissionsspektroskopie

Plasmaparameter und Teilchendichten können mit verhältnismäßig geringem experimentellen Aufwand nicht-invasiv mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie sichtstrahlungsgemittelt bestimmt werden. Dafür wurde ein Spektrometer mit 1 m Brennweite im Czerny-Turner-Aufbau verwendet, welches mit einem Gitter mit 1800 Strichen/mm bestückt ist. In dieses wird die Strahlung des Plasmas über einen Lichtleiter (Durchmesser 400µm) eingekoppelt und von einer CCD-Kamera (back illuminated) mit 2000 × 800 Pixeln detektiert. Der Sichtstrahl verläuft 5 mm oberhalb der Probenoberfläche, um möglichst nahe an der Probe zu sein, aber nicht vom Probenhalter beeinflusst zu werden. Für die Messungen wurde eine verkleinernde Abbildung von 1:0.7 gewählt. Der Raumwinkel wurde durch eine Blende begrenzt. Um die zweite Ordnung kurzwelliger Strahlung zu unterdrücken, wurde oberhalb von 520 nm ein Kantenfilter in den Strahlengang gebracht.

Absolut kalibriert wurde das System mittels einer geeichten Wolframbandlampe. Hierzu wurde eine vergrößernde Abbildung von 1:2.4 gewählt, um den geeichten Bereich des Wolframbandes genau auf den Lichtleiter abbilden zu können. Die Kalibrierung wurde für einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 900 nm durchgeführt. Da das Spektrometersystem bis zu einer Wellenlänge von 190 nm noch empfindlich ist, wurde die Kalibrierung mit Hilfe einer Deuteriumlampe für diesen Bereich erweitert.

#### 3.3.2.1 Besetzungsmodell

Im Falle niedriger Elektronendichten wird häufig das Koronamodell zur Beschreibung der Besetzungsbilanz angewendet. Das Koronamodell ist nach der Anwendung auf die Sonnenkorona benannt, in der bei sehr niedrigen Elektronendichten von  $\approx 10^{12} \text{ m}^{-3}$  hohe Elektronentemperaturen von einigen 100 eV vorliegen. Aufgrund der niedrigen Elektronendichten ist die natürliche Lebensdauer eines angeregten Niveaus klein gegenüber der Zeit zwischen zwei Elektronenstößen. Die Elektronenstoßanregung bilanziert daher mit der Abregung durch spontane Emission. Die Anregung erfolgt dabei im Wesentlichen aus dem Grundzustand ( $n=1$ ), da die höheren Niveaus im Vergleich zur Boltzmannstatistik stark unterbesetzt sind und somit keinen wesentlichen Beitrag zur Besetzung höherer Niveaus liefern. Im einfachsten Fall der Anregung durch Elektronenstoß und der Abregung durch spontane Emission lautet die Koronagleichung:

$$n_1 n_e X_{1,k}(T_e) = n_k \sum_{i < k} A_{k,i} , \quad (10)$$

$n_1$  ist dabei die Grundzustandsdichte,  $n_k$  die Bevölkerungsdichte des elektronisch angeregten Zustandes  $k$ ,  $n_e$  die Elektronendichte,  $X_{1,k}(T_e)$  der von der Elektronentemperatur abhängige Anregungsratenkoeffizient vom Grundzustand in den angeregten Zustand  $k$  und  $A_{k,i}$  die

Übergangswahrscheinlichkeit vom angeregten Zustand  $k$  in den energetisch tieferliegenden Zustand  $i$ . Die Grundzustandsdichte ist dabei in guter Näherung gleich der Dichte aller Teilchen  $n_0$ . Die Berechnung von Besetzungsdichten erfordert neben der Kenntnis der Elektronendichte und –temperatur die Kenntnis der Ratenkoeffizienten für Elektronenstoßanregung. Diese werden durch die Faltung des energieabhängigen Anregungsquerschnittes  $s_{k,l}(E)$  mit der Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF) berechnet:

$$X_{k,l}(T_e) = \langle s_{k,l}(v) v \rangle = \int_{E_s}^{\infty} s_{k,l}(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) dE, \quad (11)$$

$m_e$  steht hier für die Elektronenmasse. Elektronen mit einer kleineren Energie als der Schwellenergie  $E_s$  tragen nicht zur Anregung bei. Da in den meisten Fällen die Elektronentemperatur kleiner als die Schwellenergie ist, trägt nur der höherenergetische Teil der EEVF zur Anregung bei. Daher muss der Anregungsquerschnitt im Bereich der Schwellenergie sehr genau bekannt sein. Von einer Elektronentemperatur kann man streng genommen nur im Falle einer Maxwellverteilung (6) sprechen.

Das verwendete HF-Plasma ist ein typisches Niedertemperaturplasma. Das eingekoppelte elektrische Feld führt im Wesentlichen den Elektronen Energie zu. Die Ionen thermalisieren aufgrund der ähnlichen Masse mit den Neutralteilchen. Dadurch stellen sich bei Elektronen und Schwerteilchen unterschiedliche Energieverteilungen ein. Die mittlere Energie der Elektronen beträgt einige eV, wohingegen die der Schwerteilchen, d.h. die Gastemperatur, bei etwa 600 K liegt. Die Neutralteilchendichten der untersuchten Plasmen liegen bei etwa  $n_0 = 10^{21} \text{ m}^{-3}$  und die Elektronendichten bei  $10^{16}$  bis  $10^{17} \text{ m}^{-3}$ . Der Ionisationsgrad liegt also bei  $\alpha \approx 10^{-4}$  bis  $10^{-5}$ . Das System befindet sich weder im Koronagleichgewicht (siehe unten), noch im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Besetzung angeregter Niveaus kann in diesem Übergangsbereich durch so genannte Stoß-Strahlungsmodelle (SSM) beschrieben werden. Mit Hilfe von Computerprogrammen wird die Besetzung von angeregten Zuständen unter Berücksichtigung möglichst vieler be- und entvölkernder Prozesse berechnet. Je nach Atom oder Molekül muss die Besetzung aus metastabilen Niveaus berücksichtigt werden. Diese können auf Grund von Auswahlregeln nicht über Dipolstrahlung zerfallen. Die Lebensdauer solcher Niveaus ist durch die Diffusion aus dem Plasma heraus bestimmt und liegt in der Regel zwischen  $10^{-3} \text{ s}$  und  $10^{-5} \text{ s}$ . Sie ist damit weit höher als die Lebensdauer von Niveaus, die durch spontane Emission zerfallen können ( $\sim 10^{-8} \text{ s}$ ). Daher sind metastabile Niveaus vergleichsweise stark bevölkert. Zusätzlich können Strahlungskaskadenprozesse aus höherliegenden Niveaus oder Umbesetzungen durch Schwerteilchenstöße eine Rolle spielen. Bei Atomen kann die Gleichgewichtsbesetzung bestimmter angeregter Zustände durch die Reabsorption von Resonanzlinien beeinflusst sein. Bei steigender Elektronendichte werden auch abregende oder umbesetzende Elektronenstöße bzw. be- und entvölkernde Prozesse aus

der Ionisation wichtig. Für die Anwendung eines Stoß-Strahlungsmodells müssen sehr viele Übergangswahrscheinlichkeiten  $A_{k,j}$  und Ratenkoeffizienten  $X_{k,j}$  bekannt sein oder zumindest begründet skaliert bzw. abgeschätzt werden. Für molekularen Wasserstoff und insbesondere für molekulares Deuterium zum Beispiel sind Ratenkoeffizienten nur zum Teil explizit in der Literatur verfügbar. Im Falle von Plasmen, deren EEVF von einer Maxwellverteilung abweicht, müssen statt Ratenkoeffizienten Anregungsquerschnitte vorliegen. Aus der Bilanzierung der be- und entvölkernden Prozesse ergeben sich so genannte effektive Ratenkoeffizienten für eine Spektrallinie:

$$X_{j,k}^{eff}(T_e, \dots) = \frac{n_k}{n_j n_e} A_{k,j}, \quad (12)$$

welche die Gleichgewichtsbesetzungen in Abhängigkeit der Plasmaparameter beschreiben. Effektive Ratenkoeffizienten für Helium wurden mit dem ADAS Programmpaket [Summers93] berechnet, für molekularen Wasserstoff wurde das Programm Yacora [Wunderl01] verwendet.

Diese effektiven Ratenkoeffizienten ersetzen im einfachen Koronamodell die Emissionsratenkoeffizienten.

### 3.3.2.2 Strahlung und Emissionskoeffizient

Plasmen sind Volumenstrahler. Die emittierte Leistung eines Übergangs vom Niveau  $k$  in ein Niveau  $j$  pro Volumen und Raumwinkel ist durch den Linienemissionskoeffizienten  $e_{k,j}$  gegeben:

$$e_{k,j} = \frac{h\nu}{4\pi} n_k A_{k,j}. \quad (13)$$

Statt der emittierten Leistung kann auch, wie in dieser Arbeit verwendet, die Zahl der emittierten Photonen pro Volumen und Zeit in den gesamten Raumwinkel angegeben werden:

$$\dot{N}_{k,j} = n_k A_{k,j}. \quad (14)$$

Die Emissionsspektroskopie liefert also direkt die Besetzung des oberen Zustandes eines Übergangs. Eingesetzt in (10) ergibt sich:

$$\dot{N}_{k,j} = n_1 n_e X_{1,k}(T_e) \frac{A_{k,j}}{\sum_{i < k} A_{k,i}} = n_1 n_e X_{k,j}^{em}(T_e). \quad (15)$$



Der Emissionsratenkoeffizient  $X_{k,j}^{em}(T_e)$  ist dabei mit dem Anregungsratenkoeffizienten über das so genannte Verzweigungsverhältnis (engl.: branching ratio) verknüpft:

$$B_{k,j} = \frac{A_{k,j}}{\sum_{i < k} A_{k,i}} , \quad (16)$$

hier  $X^{eff} = XB$  wobei  $X = X(n_e, T_e)$ .

### 3.3.2.3 Optische Dicke

Plasmen, in welchen die Selbstabsorption von Emissionslinien eine Rolle spielt, nennt man optisch dick. Da z.B. der Grundzustand im Vergleich zu angeregten Zuständen stark besetzt ist, kann es zu Reabsorption der starken Resonanzlinien kommen. In vielen Niederdruckplasmen spielt die optische Dicke von Emissionslinien eine wichtige Rolle. Die optische Dicke beeinflusst die Besetzung angeregter Niveaus und somit die emittierte Strahlung und die Ionisationsbilanz. Zum Beispiel werden im Falle von atomarem Wasserstoff die Lymanlinien schnell optisch dick, was auch einen Einfluss auf die Strahlung der Balmerlinien hat. Eine Methode, die häufig benutzt wird, um die optische Dicke in Stoß-Strahlungsmodellen zu berücksichtigen, ist die Methode der Populations-Escapefaktoren  $\Theta$  (mit  $\Theta \leq 1$ ), die in [Behringer00] und [Behringer98] ausführlich beschrieben ist. In die Berechnung geht sowohl das Emissionsprofil als auch das Absorptionsprofil einer Linie ein. Im Falle von räumlich konstanter, isotroper Strahlung gilt ausgedrückt durch spektrale Linienprofile  $P_I$  am einfachsten Beispiel des Zentrums einer Kugel:

$$\Theta = \int_{Linie} P_I \exp(-\mathbf{k}(I_0)r) dI \quad \text{mit} \quad \int_{Linie} P_I dI = 1 \quad \text{und} \quad (17)$$

$$\mathbf{k}(I_0) = n_1 \frac{I_0}{c} \frac{f_{jk} e^2}{4\mathbf{e}_0 m_e} \sqrt{\frac{m}{2\mathbf{p} k_B T_{Gas}}} , \quad f_{jk} = \frac{\mathbf{e}_0 m_e c I_0^2}{2\mathbf{p} e^2 h^2} \frac{g_k}{g_j} A_{kj} . \quad (18)$$

Die Escapefaktoren hängen also im Wesentlichen vom Radius des Plasmazylinders  $r$ , der Dichte des unteren Zustandes  $n_1$ , der Oszillatorstärke  $f_{jk}$ , der Masse des Atoms  $m$  und der Dopplerbreite als Funktion der Gastemperatur ab.

### 3.3.2.4 Bestimmung der Gastemperatur

Die Gastemperatur kann durch Zumischung einer geringen Menge Stickstoff zu dem Plasma bestimmt werden. Dabei wird gerade so viel (1 – 5%) zugegeben, dass sich die

Plasmaparameter und insbesondere die Gastemperatur nicht ändert. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Besetzung der Rotationszustände im Grundzustand des Moleküls hauptsächlich von der Gastemperatur bestimmt wird, was umso eher gilt, je größer die Masse des Moleküls ist. Stickstoff als verhältnismäßig schweres Molekül hat energetisch eng aneinanderliegende Rotationsniveaus, deren Besetzungsverhältnis durch Elektronenstoß auf angeregte Zustände übertragen wird. Dabei wird angenommen, dass die Besetzungsstruktur bei der Elektronenstoßanregung erhalten bleibt. Folglich ist die Rotationstemperatur einer Molekülbande gleich der Gastemperatur. Dies gilt besonders dann, wenn sich die Rotationskonstanten des Grundzustandes und des angeregten Niveaus sehr ähnlich sind. Dies trifft auf den Übergang  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  der 0-2 Bande im Triplettssystem des Stickstoffs zu (Bandenkopf bei  $\lambda = 380.49 \text{ nm}$ ) [Behringer91]. Die Gastemperatur erhält man durch Anpassung eines simulierten an ein gemessenes Spektrum. Die Rotationstemperatur dient als freier Parameter der Simulation zur Anpassung des Intensitätsabfalls bei hohen Rotationsquantenzahlen.

### 3.3.2.5 Helium als Diagnostikgas

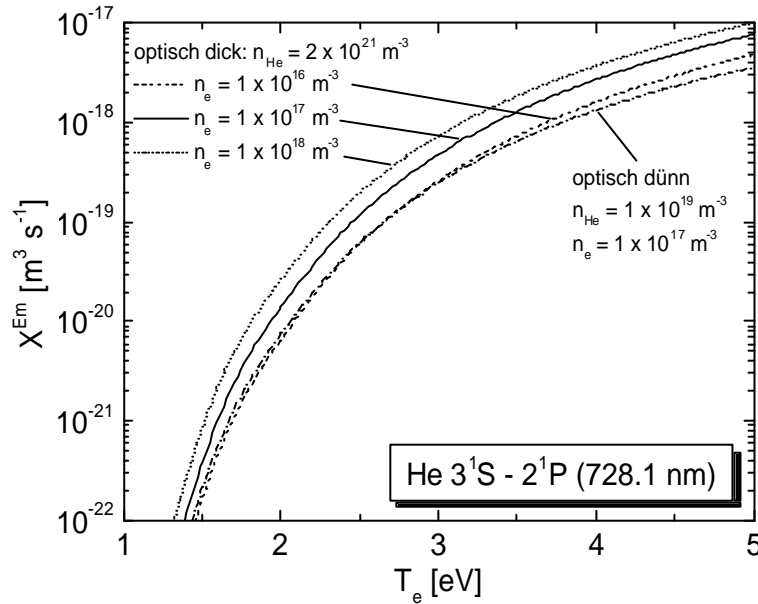
Das inerte Edelgas Helium kann in Laborplasmen sowohl zur aktiven Variation von Plasmaparametern ( $T_e$ ,  $n_e$ ) oder des Molekülanteils, als auch zur Diagnostik mittels optischer Emissionsspektroskopie verwendet werden. Technische Prozessplasmen können durch Helium charakterisiert werden, da in der Regel die Plasmachemie unverändert bleibt. Eine Heliumzugabe bei den in dieser Arbeit verwendeten Plasmen dient zum einen zur Bestimmung von  $T_e$ , zum anderen werden aufgrund der Erhöhung von  $T_e$  und  $n_e$  erst die Erosionsprodukte CH und C<sub>2</sub> spektroskopisch zugänglich.

### Elektronentemperaturdiagnostik

Die Elektronentemperatur kann mit (15) aus der absolut gemessenen Emissivität einer Heliumlinie gewonnen werden. Spektroskopisch gut zugänglich sind die Emissionslinien des Übergangs von  $n = 3$  nach  $n = 2$ , die im sichtbaren Spektralbereich liegen. Die  $n = 3$  Niveaus werden im Wesentlichen durch Elektronenstoß aus tiefer liegenden Zuständen bevölkert, bei niedrigen Elektronendichten hauptsächlich aus dem Grundzustand  $1^1S$ . Mit steigender Dichte wird die Anregung aus den  $n = 2$  Niveaus wichtig. Die vier Niveaus von  $n = 2$  unterteilen sich in zwei metastabile Zustände ( $2^1S$  und  $2^3S$ ) und zwei Zustände, von denen Strahlungsübergänge in die metastabilen Niveaus des jeweiligen Spinsystems (im Singulettssystem auch in den Grundzustand) erlaubt sind, die damit resonant zu diesen Zuständen sind. Dadurch kann deren Besetzungsdichte durch Reabsorption im Plasma, abhängig von der Neutralteilchendichte, der Plasmageometrie und von Emissions- und Absorptionsprofilen, wesentlich erhöht werden. Kaskadenprozesse aus höheren Zuständen

können ebenfalls zur Bevölkerung von  $n = 3$  beitragen. Zur  $T_e$ -Diagnostik wird die 728.128 nm-Linie ( $3^1S \rightarrow 2^1P$ ) bevorzugt, da der  $3^1S$ -Zustand sowohl gegenüber einer Variation der optischen Dicke als auch gegenüber der Besetzung durch metastabile Niveaus unempfindlich ist [Fantz02]. Aufgrund der Auswahlregeln für Dipolstrahlung kann ein S-Niveau nur durch ein höher gelegenes P-Niveau durch Kaskadenstrahlung besetzt werden, während P-Niveaus z.B. durch S- und D-Niveaus besetzt werden können.

Mit dem ADAS Programmpaket [Summers93] wurde für die 728.128 nm-Linie der effektive Emissionsratenkoeffizient für die verschiedene Plasmabedingungen berechnet. In Abbildung 3.4 ist er für den Elektronentemperaturbereich zwischen 1 und 5 eV für verschiedene Neutralteilchen- und Elektronendichten dargestellt. Für die  $T_e$ -Diagnostik wird die starke  $T_e$ -Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten ausgenutzt. Es zeigt sich auch eine deutliche Abhängigkeit von der Elektronendichte.



**Abbildung 3.4:** Mit ADAS berechneter effektiver Emissionsratenkoeffizient für die Helium 728.128 nm Linie ( $3^1S \rightarrow 2^1P$ ) für verschiedene Neutralteilchen- und Elektronendichten.

### Variation der Elektronentemperatur durch Heliumbeimischung

Über den Einfluss der Heliumbeimischung in Wasserstoff auf die Elektronentemperatur gibt die Bilanz aus Ionisation und ambipolarer Diffusion Aufschluss [Heger02]:

$$n_e (n_{H_2} S_{H_2}^{eff}(T_e) + n_{He} S_{He}^{eff}(T_e)) = \frac{n_{H_x^+}}{t_{H_x^+}} + \frac{n_{He^+}}{t_{He^+}}, \quad n_{H_x^+} + n_{He^+} = n_e \quad (19)$$

Dabei sind  $S^{eff}(T_e)$  effektive Ionisationsratenkoeffizienten (in der Regel aus Stoß-Strahlungsmodellen) und  $t$  die Einschlusszeiten, die über die charakteristische Länge  $L$  und

die Diffusionskonstante  $D_a$  charakterisiert sind (siehe Kapitel 3.3.2.7). Der Ionisationsratenkoeffizient von Helium ist aufgrund der wesentlich höheren Ionisierungsenergie (24.6 eV) um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als der des Wasserstoffs ( $E_{\text{Ion}} = 15.4$  eV). Daraus ergibt sich für kleine Elektronentemperaturen, dass mit steigender Heliumkonzentration bei festgehaltenem Totaldruck und gleicher Elektronendichte die Elektronentemperatur steigen muss um das Gleichgewicht zu erhalten, da die linke Seite von (19) stärker von  $T_e$  abhängt als die Rechte.

Eine weitere Folge der Ionisationsbilanz ist, dass die Elektronentemperatur bei sinkendem Druck steigt, da die Diffusionskonstanten größer und damit die Einschlusszeiten kleiner werden, was in der Bilanz durch eine Erhöhung der Elektronentemperatur ausgeglichen werden muss.

Aus der Ionisationsbilanz ergibt sich eine wichtige Konsequenz im Hinblick auf die Ionenzusammensetzung. In Wasserstoff(Deuterium)/Helium-Mischplasmen ist die  $\text{He}^+$ -Dichte klein gegen die  $\text{H}_x^+$ -Dichte (siehe Kapitel 4.5).

### 3.3.2.6 EEVF und Spektroskopie

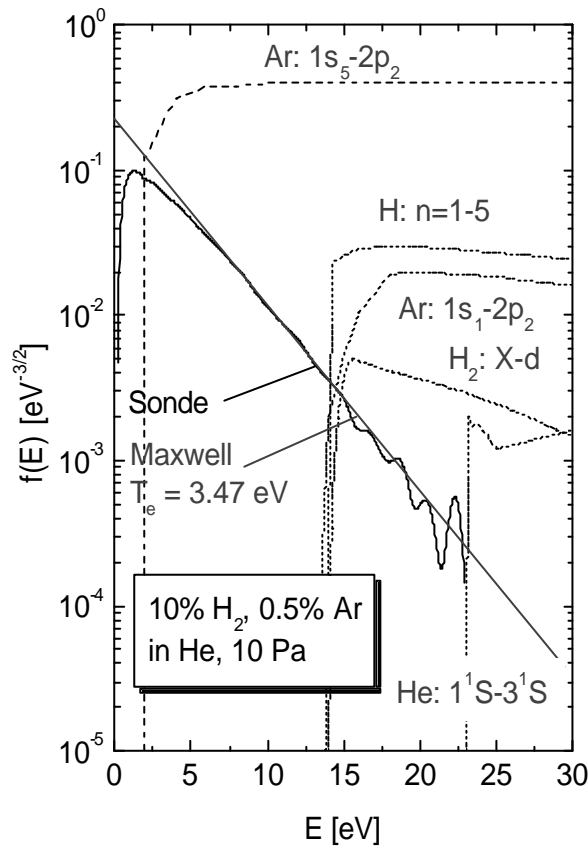
Am Beispiel einer EEVF eines 10%  $\text{H}_2/\text{He}$ -Plasmas mit einem zusätzlichen Argonanteil von 0.5% (Abb. 3.5) wird der unterschiedliche Energiebereich der Spektroskopie und der Langmuir-Sonde deutlich. Eingetragen sind gestrichelt Anregungsquerschnitte verschiedener Emissionslinien des Plasmas in willkürlichen Einheiten. Für Helium ist die Grundzustandsanregung in das  $3^1\text{S}$ -Niveau gezeigt, das zur Emission der 728 nm Linie führt, die zur spektroskopischen  $T_e$ -Diagnostik verwendet wird. Zusätzlich zur Grundzustandsanregung ins  $2p_2$ -Niveau (696 nm) ist bei Argon der Querschnitt der Anregung aus dem metastabilen  $1s_5$ -Niveau eingezeichnet. Weiterhin sind Querschnitte für Anregung der  $\text{H}_\gamma$ -Linie aus dem Grundzustand des atomaren Wasserstoffs und der Fulcher-Bande des molekularen Wasserstoffs eingezeichnet. Im Falle des Heliums gibt es keine Überlappung von gemessener EEVF und Querschnitt; bei der Grundzustandsanregung von Argon und Wasserstoff beträgt dieser etwa 9 eV. Somit wird nahezu die gesamte Anregung vom höherenergetischen Teil der EEVF beeinflusst. Metastabile Zustände dagegen werden hauptsächlich von niederenergetischen Elektronen durch Anregung in höhere Niveaus entvölkert.

Weicht die Form der EEVF von einer Maxwell-Verteilung ab, z.B. wenn sie die Form einer Bi-Maxwell-Verteilung zeigt, muss bei der Interpretation von Strahlung dasjenige  $T_e$  verwendet werden, welches bei der jeweiligen Anregungsenergie anliegt. In den meisten Fällen ist dies das  $T_e$  des höherenergetischen Teils ( $T_{e,2}$ ). Allerdings wird in diesem Fall die Elektronendichte unterschätzt (für  $T_{e,1} < T_{e,2}$ ) bzw. überschätzt (für  $T_{e,1} > T_{e,2}$ ). Eine Möglichkeit dies zu berücksichtigen bietet die Einführung eines Faktors  $k$ , mit dem der

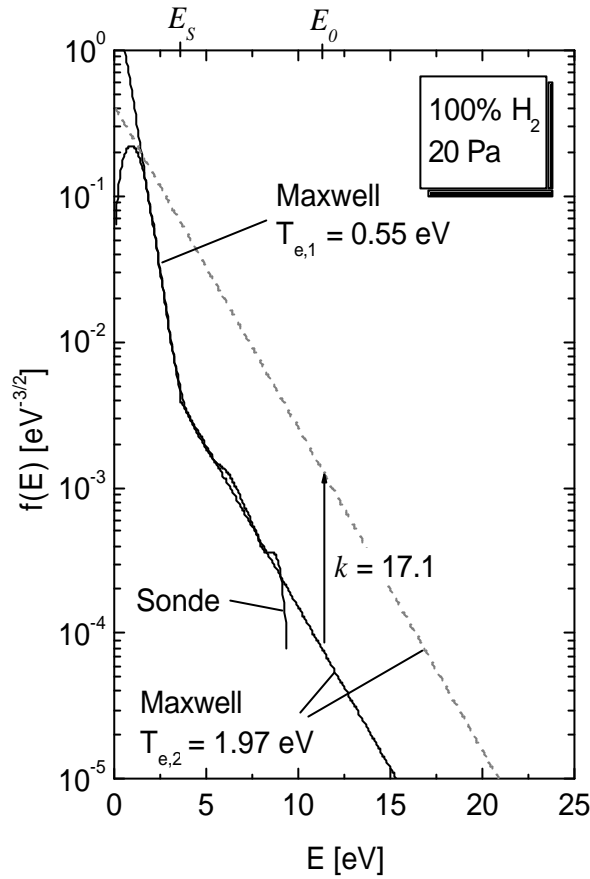
resultierende Emissionsratenkoeffizient  $X^{em}(T_{e,2})$  skaliert wird, was einer effektiven Elektronendichte entspricht:

$$X_{eff}^{em}(T_{e,2}) = k^{-1} \cdot X^{em}(T_{e,2}) \quad (20)$$

$k$  erhält man aus dem Verhältnis einer normierten Maxwell-Verteilung mit  $T_{e,2}$  zu der angepassten, normierten Bi-Maxwell-Verteilung bei einer Energie  $E_0 > E_S$ . Dies ist am Beispiel eines 100%  $H_2$ -Plasmas in Abbildung 3.6 dargestellt. Dabei entsteht die Form der EEVF im Wesentlichen durch den Moleküleffekt (siehe Kapitel 4.3). Der resultierende Faktor  $k$  beträgt in diesem Fall 17.1. Mit dieser Methode wurden die Dichten atomaren Wasserstoffs für reine Wasserstoff-Plasmen (Kapitel 4.4) berechnet.



**Abbildung 3.5:** EEVF aus der Langmuir-Sonde für 10%  $H_2$ /0.5%  $Ar/He$  (250 W) bei 10 Pa. Verschiedene Querschnitte für Elektronenstoß-Anregung sind gestrichelt eingezeichnet (siehe Text).



**Abbildung 3.6:** EEVF aus der Langmuir-Sonde für 100%  $H_2$  (450 W) bei 20 Pa mit der Anpassung einer Bi-Maxwell-Verteilung. Gestrichelt eingezeichnet ist eine Maxwell-Verteilung mit  $T_e = T_{e,2}$ .

### 3.3.2.7 Teilchenflüsse

Für die Bestimmung von Teilchenflüssen auf eine Probe ist es notwendig, den Transport der Teilchen vom Volumen auf die Wand zu kennen. Charakterisierend hierfür sind die mittlere freie Weglänge der Teilchen und die Abmessung der begrenzenden Kammer. Die mittlere freie Weglänge  $l_f$  für Neutrale und in erster Näherung auch für Ionen ergibt sich für gleiche Massen aus:

$$l_f = \frac{1}{\sqrt{2} n_{ges} s_{12}}. \quad (21)$$

Sie ist abhängig von der gesamten Teilchendichte  $n_{ges}$  und dem gemittelten gaskinetischen Streuquerschnitt  $s_{12}$  der Teilchen im Hintergrundgas. Die Teilchendichte berechnet sich aus dem Druck  $p$  und der Gastemperatur  $T_{Gas}$  aus dem idealen Gasgesetz:

$$n_{ges} = \frac{p}{k_B T_{Gas}}. \quad (22)$$

Der Streuquerschnitt errechnet sich nach dem Hartkugelmodell aus den Streuquerschnitten des zu untersuchenden Gases  $s_1$  und des Hintergrundgases  $s_2$ :

$$s_{12} = p \left( \frac{1}{2} (s_1 + s_2) \right)^2. \quad (23)$$

In Tabelle 3.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Streuquerschnitte aus [Landold50] für Raumtemperatur und 650 K Gastemperatur aufgetragen:

Teilchensorte	$s_1$ [ $10^{-10}$ m] (300 K)	$s_1$ [ $10^{-10}$ m] (650 K)
He	2.19	2.05
H, D	2.52	2.45
H <sub>2</sub> , D <sub>2</sub>	2.75	2.58

**Tabelle 3.1:** Gaskinetische Streuquerschnitte aus [Landold50].

Für 20 Pa ergeben sich zum Beispiel freie Weglängen von etwa 1 mm. Ist die mittlere freie Weglänge klein gegenüber den Dimensionen des Gefäßes, so ist der Transport der Teilchen an die Wand diffusionsbestimmt [Wutz88]. Für kleine Drücke (hier unterhalb von etwa 1 Pa) herrscht molekulare Strömung vor [Möller93]. Dazwischen ist es eine Mischform aus beidem. Bei der Berechnung von Ionenflüssen auf die Probe ist die Größe der beschleunigenden Plasmarandschicht im Verhältnis zur freien Weglänge der Ionen wichtig. Die Dicke  $d$  der Randschicht wird durch das Child-Langmuirsche Raumladungsgesetz beschrieben und hängt von der Stromdichte  $j$  der Ionen und dem Randschichtpotential  $U_R$  ab:

$$d = \frac{2}{3} \left( \frac{e_0}{j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{2eU_R^3}{m} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (24)$$

Bei einem Ionenfluss von typischerweise  $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  und einem Randschichtpotential von 15 V ergibt sich die Dicke der Randschicht zu etwa 0.4 mm. Da die Beschleunigung der Ionen auf die Probe durch das Randschichtpotential erfolgt und die Randschicht kleiner als die mittlere freie Weglänge ist, ist die Ionenbewegung stoßfrei und kann durch die Molekularströmung und damit in der Näherung durch das ideale Gas beschrieben werden.

Der Fluss im diffusionsbestimmten Strömungsbereich für Neutrale ( $\Gamma_n$ ) und für Ionen ( $\Gamma_i$ ) auf die Probe errechnet sich aus:

$$\Gamma_n = D_n \frac{n_n}{\Lambda} \text{ bzw. } \Gamma_i = D_a \frac{n_e}{\Lambda}. \quad (25)$$

Dabei bezeichnet  $n_n$  die Dichte der betrachteten Neutralteilchenspezies,  $n_e$  die Elektronendichte,  $\Lambda$  die Diffusionslänge,  $D_x$  die Diffusionskonstante für Neutrale ( $n$ ) und für ambipolare Diffusion ( $a$ ) bei Ionen. Durch Lösung der Differentialgleichung für diffusionsbestimmte Strömung in zylinderförmiger Geometrie ergibt sich die Diffusionslänge zu [Möller93]:

$$\frac{1}{\Lambda_0^2} = \left( \frac{2.405}{r} \right)^2 + \left( \frac{p}{l} \right)^2, \quad (26)$$

wobei  $r$  den Radius und  $l$  die Höhe des betrachteten Zylinders beschreibt. Die Diffusionslänge beträgt bei den gegebenen Bedingungen 14 mm. Die Diffusionskonstante für Neutrale folgt aus dem Hartkugelmodell nach [McDaniel64]:

$$D_n = \frac{3\sqrt{p}}{8} \frac{\sqrt{k_B T_{Gas}}}{(n_1 + n_2) \mathbf{s}_{12}} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2m_1 m_2}}. \quad (27)$$

Für Ionen muss die Diffusionskonstante für ambipolare Diffusion verwendet werden. Diese wird durch die langsameren Ionen bestimmt [Tonks29]:

$$D_a = \frac{3\sqrt{p}}{8} \frac{T_e}{T_{Gas}} \frac{\sqrt{k_B T_{Gas}}}{(n_0 + n_i) \mathbf{s}_{in}} \sqrt{\frac{m_0 + m_i}{2m_0 m_i}}. \quad (28)$$

Diese Beziehung gilt für  $T_e \gg T_i = T_{Gas}$ . Dabei bezeichnet  $m_0$  die Molekülmasse des Hintergrundgases und  $m_i$  die Ionenmasse. In [Ellis76] und [Ellis78] findet sich eine Zusammenstellung von Querschnitten verschiedener Ionen in unterschiedlichen Hintergrundgasen.

Bei molekularer Strömung, also im stoßfreien Fall, können die Teilchen in der Näherung des idealen Gases betrachtet werden. Die Geschwindigkeiten weisen eine Maxwellverteilung auf. Nach [Reif87] beträgt der molekulare Fluss auf die Oberfläche  $\Gamma_m$ :

$$\Gamma_m = n_{n,i} \frac{v_{n,i}}{4} \text{ mit } v_n = v_{thermisch} = \sqrt{\frac{8k_B T_{Gas}}{m_n}} \text{ bzw. } v_i = \sqrt{\frac{2k_B T_i}{m_i}}. \quad (29)$$



Die Verluste von Teilchen können durch so genannte Einschlusszeiten charakterisiert werden. Verluste entstehen entweder durch Absorption an Wänden oder durch Abpumpen. Ionen werden an Wänden zum größten Teil neutralisiert. Neutrale können durch Physisorption oder Chemisorption adsorbieren. Dazwischen gibt es noch die Möglichkeit einer kovalenten Bindung mit Bindungsenergien kleiner als 0.5 eV [Atkins86]. Die Gesamteinschlusszeit  $t_g$  ergibt sich aus der Einschlusszeit durch Abpumpen  $t_p$  und der durch Absorption  $t_a$ :

$$\frac{1}{t_g} = \frac{1}{t_p} + \frac{1}{t_a} \quad (30)$$

Nach [Chantry87], [Möller93] kann die diffusionsbestimmte Einschlusszeit durch die Diffusionslänge  $\Lambda$  und die Diffusionskonstante  $D$  beschrieben werden:

$$t_{a,d} = \frac{\Lambda^2}{D} \quad (31)$$

Im Falle der molekularen Strömung kann die Einschlusszeit über eine charakteristische Länge  $d_m$  beschrieben werden:

$$t_{a,m} = \frac{d_m}{v_{thermisch}} \quad (32)$$

Im Bereich der Knudsen-Strömung, also im Übergangsbereich zwischen laminarer und molekularer Strömung gilt näherungsweise [Schneider94]:

$$t = t_{a,d} + t_{a,m} \quad (33)$$

Dabei muss der Stickingkoeffizient  $s$  berücksichtigt werden, der angibt, zu welchem Teil die auf die Wand treffenden Teilchen absorbiert werden. Die Einschlusszeit durch Abpumpen  $t_p$  wird schließlich durch Teilchendurchfluss  $Q$  und Reaktorvolumen  $V$  beschrieben:

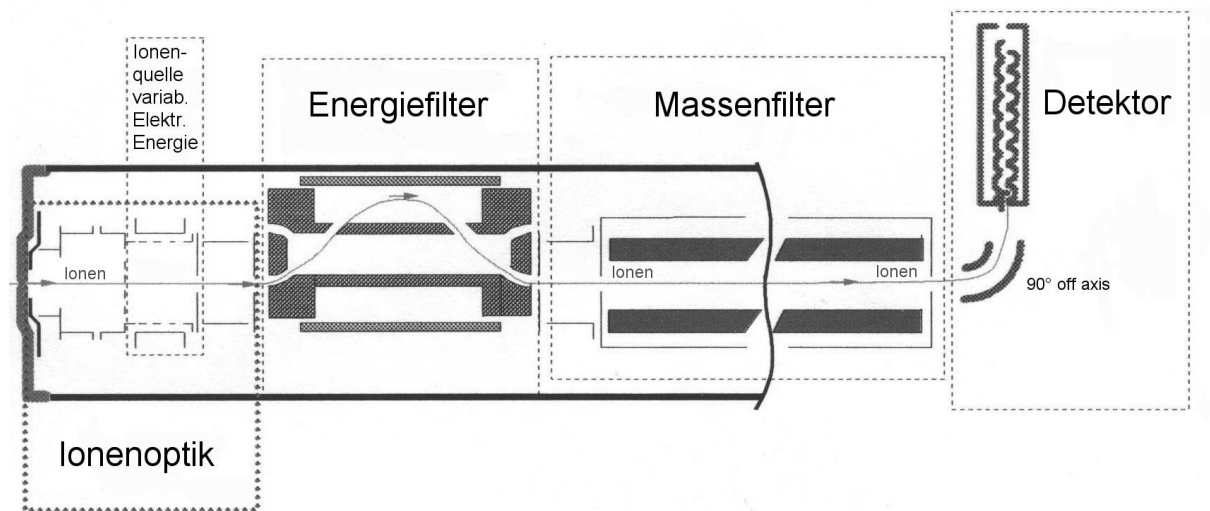
$$t_p = \frac{pV}{k_B T_{Gas} Q} \quad (34)$$

Bei einem Druck von 20 Pa und einem Gesamtdurchfluss von 20 sccm ergibt sich beispielsweise eine Einschlusszeit durch Abpumpen von 0.44 s. Die Einschlusszeiten durch die Diffusion Neutraler betragen etwa 0.2 ms und bestimmen damit die Gesamteinschlusszeit.

### 3.3.3 Energieauflösendes Massenspektrometer

Für die quantitative Bestimmung von Teilchenflüssen in Plasmen, aufgelöst nach Energie und Masse, werden energieauflösende Massenspektrometer (EMS) verwendet. Dies ist eine Diagnostik mit hoher Transmission und Empfindlichkeit für Ionen mit einem energie- und einem massendispersiven Element. Für die Bestimmung von Neutralteilchen ist dagegen ein Massenspektrometer ausreichend. Um den Ionenfluss auf die zu untersuchende Probe bestimmen zu können, wurde die Eintrittsblende an die gleiche Stelle wie Probe in den Reaktor eingebaut. In dieser Arbeit wurde ein Plasmamonitor (EMS) vom Typ PPM 421 der Fa. Balzers verwendet, ein differentiell gepumptes Massenspektrometer mit Energiefilter zwischen Ionenquelle und Massenfilter. Die Ionenoptik ist dahingehend optimiert, dass die Ionen durch eine sehr kleine Öffnung (kleiner Leitwert) auf der Achse in das System eintreten. Differentiell gepumpt wird das EMS mittels einer Turbomolekularpumpe (Saugvermögen  $300 \text{ ls}^{-1} \text{ N}_2$ ) und mit einer Drehschieberpumpe (Saugvermögen  $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) als Vorpumpe. Damit ist der Druck im Analysator ausreichend niedrig, so dass keine nachzuweisenden Ionen durch Stöße verloren gehen. Der Hintergrunddruck im System beträgt bei evakuiertem Reaktorgefäß etwa  $2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ , gemessen von einer Kaltkathodenionisationsmessröhre. Die Extraktionshaube hat als Eintrittsöffnung eine Blende von  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser und ist elektrisch vom Rest des Plasmamonitors isoliert. Abb. 3.7 zeigt den schematischen Aufbau des Plasmamonitors. Nach der Eintrittsblende befindet sich die Ionenoptik, die zur Fokussierung des Ionenstrahls auf den Energieanalysator dient. Zur Detektion von Neutralen befindet sich an dieser Stelle auch eine Ionenquelle, die den Strahl der Neutralen so ionisiert, dass dessen Energie sich nicht ändert. Der Ionisierungsraum liegt deshalb fest auf Erdpotential. Die so entstandenen Ionen werden anschließend durch Anlegen einer Spannung (etwa  $80 \text{ V}$ ) beschleunigt, um sie von Ionen aus dem Plasma unterscheiden zu können. Der nachfolgende Energiefilter ist ein Zylinderspiegelanalysator (CMA: cylindrical mirror analyzer), der aus einem inneren und einem äußeren Zylinder besteht, zwischen denen eine Spannung angelegt werden kann. Die Spannung zwischen den Zylindern wird dabei so eingestellt, dass nur Ionen einer bestimmten Energie den Analysator passieren können; die eingestellte Spannung ist also ein Maß für die kinetische Energie der transmittierten Ionen. Als Massenfilter dient ein Quadrupol-Massenspektrometer. Zwischen Energie- und Massenfilter werden die Ionen wieder abgebremst, da sie im Quadrupol nur einige eV kinetische Energie haben dürfen. Dieser besteht aus vier parallelen Metallzylindern in quadratischer Anordnung. Jeweils zwei gegenüberliegende Stäbe sind leitend miteinander verbunden. Zwischen den Stabpaaren liegt eine feste Frequenz mit variabler Amplitude an, der eine proportionale Gleichspannung überlagert ist. Ionen können den Massenfilter nur unter ganz bestimmten Bedingungen durchlaufen. Das Verhältnis Masse / Ladung ( $m/q$ ) muss in einem Bereich der  $m/q$ -Skala liegen, dessen Lage durch die HF-Amplitude und dessen Breite durch das Verhältnis Gleichspannung/HF-Amplitude gegeben ist. Dieses Verhältnis

wird so eingestellt, dass die Auflösung gerade eine Masseneinheit beträgt. Ionen, die diese Bedingung nicht erfüllen, treten seitlich aus der Anordnung aus. Der transmittierte Ionenstrahl wird um 90° abgelenkt und trifft auf den Detektor, einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Die so erhaltene Spannung wird über ein digitales Spannungsmessgerät ausgelesen und auf einem Rechner ausgegeben.



**Abbildung 3.7:** Schematischer Aufbau des Plasmamonitorators.

Der verwendete Plasmamonitor hat drei verschiedene Messmöglichkeiten:

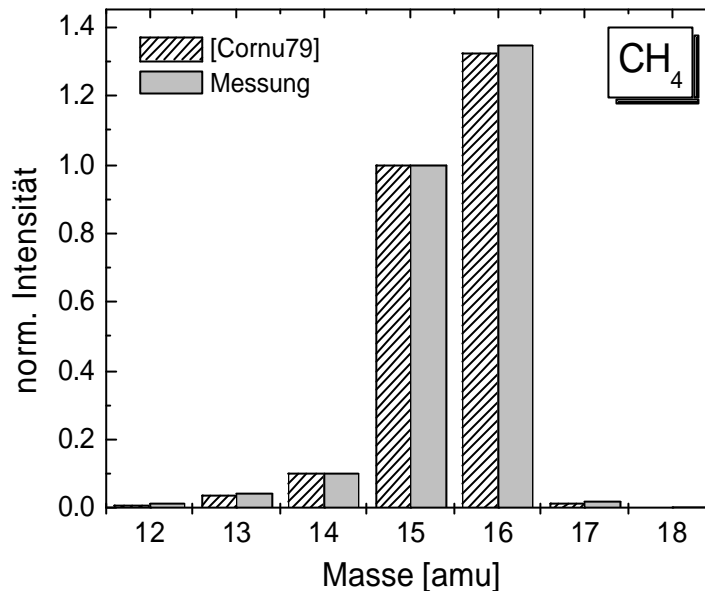
- Neutralgas-Massenspektren (Restgasanalyse)
- Ionisationsschwellenmassenspektrometrie (zur Separation neutraler Spezies bei gleicher Masse, z.B.:  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_4$  [Pecher97])
- Ionenmassenspektren bei konstanter Ionenenergie
- Messung der Ionenenergieverteilung (IEV) einer Ionenmasse

### 3.3.3.1 Restgasanalyse

#### Fragmentierung

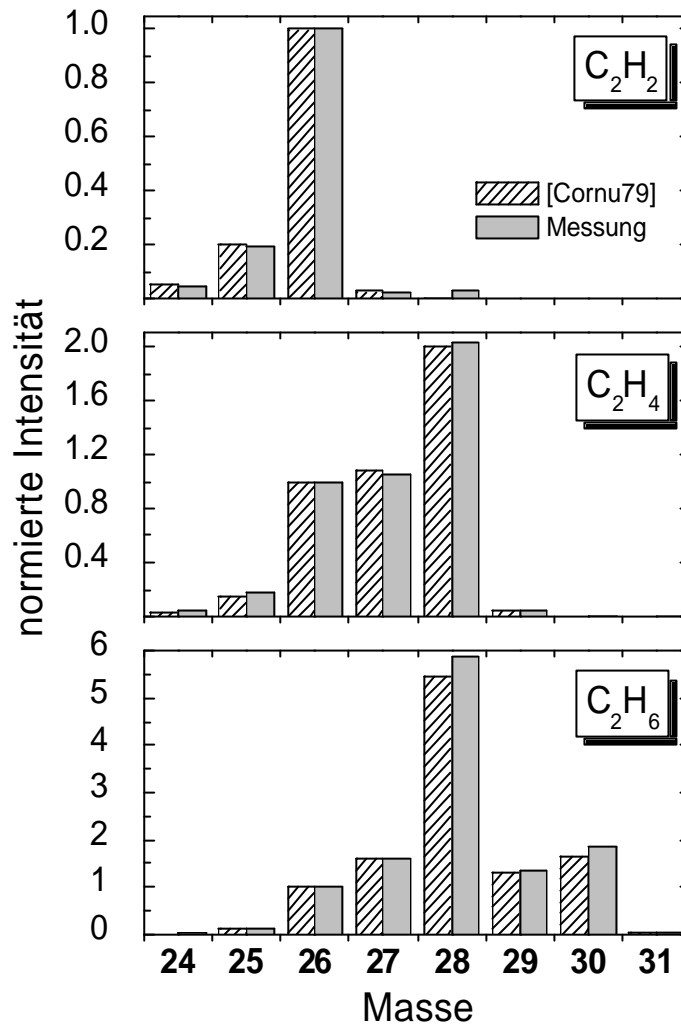
Die meisten Gase liefern im Massenspektrometer nicht nur ein Signal bei einer Masse, sondern bei mehreren, was verschiedene Gründe hat. Zum einen können die Teilchen in der Ionenquelle mehrfach ionisiert werden, d.h. man erhält aufgrund der  $m/q$ -Abhängigkeit Signale bei  $1/2$ ,  $1/3$ , ... der Atommasse. Ferner können verschiedene Isotope eines Elements vorliegen oder bei Molekülen die Ionisation teilweise dissoziativ sein. Schließlich hängt die Massenverteilung noch von der Energie der ionisierenden Elektronen ab (beträgt hier 80 eV). Diese Massenverteilung wird als Fragmentierung oder *cracking-pattern* bezeichnet und ist prinzipiell für jedes Massenspektrometer verschieden. In der Praxis unterscheidet sich das *cracking-pattern* zwischen einzelnen Geräten nicht wesentlich, weswegen in

Datensammlungen (z.B. [Cornu79]) viele Verbindungen tabelliert sind. Abb. 3.8 zeigt ein Massenspektrum von Methan und Abb. 3.9 Massenspektren der  $C_2H_x$ -Gruppe im Vergleich mit einem cracking-pattern aus [Cornu79]. Die Methanspektren sind auf Masse 15 normiert, da Masse 16 durch Sauerstoff (von Wasser) verfälscht werden kann. Ebenfalls aus Gründen der Überlagerung von Masse 28 (durch  $N_2$  oder CO) sind die Spektren der  $C_2H_y$ -Gruppe auf Masse 26 normiert.



**Abbildung 3.8:** Fragmentierung von Methan normiert auf Masse 15: Vergleich von Messung und tabellierten Werten aus [Cornu79].

Die gemessenen cracking-pattern stimmen hervorragend mit den tabellierten überein so dass die  $C_2H_y$ -Gruppe entfaltet werden kann, d.h. dass die Anteile der einzelnen Spezies angegeben werden können.



**Abbildung 3.9:** Massenspektren der  $C_2H_x$ -Gruppe normiert auf Masse 26: Vergleich von Messung und tabellierten Werten aus [Cornu79].

### Feststellen einer möglichen Entmischung

Die Gaszusammensetzung im Reaktor kann von der durch die kalibrierten Massendurchflussregler eingelassenen Gasmischung abweichen, da das Gasgemisch aufgrund massenabhängiger Vakuumpumpen (Wasserstoff wird z.B. von Turbomolekularpumpen schlechter gepumpt als andere Gase) oder aufgrund von Blenden (z.B. Gesamtdruckregelung über ein Eckventil) entmischen kann. Mit Hilfe eines Restgasanalysators kann nun die Entmischung bestimmt werden. Bei dem hier vorgestellten Verfahren werden folgende Messungen benötigt [Starke00]:

- Gasmischung bei Gesamtdruck (Index g)
- Die einzelnen Gase bei entsprechendem Partialdruck (Index e)

Dabei muss der Gaszufluss durch die Massendurchflussregler jeweils gleich eingestellt sein. Die Messungen der einzelnen Gase dienen zur Kalibrierung des Systems. Eine allgemeine Absolutkalibrierung für jedes Gas ist nicht erforderlich. Die hier vorgestellte Berechnung

wird nur für ein Gemisch aus zwei Gasen ausgeführt. Bei mehreren Gasen muss das Gleichungssystem entsprechend erweitert werden.

### Gase unterschiedlicher Massen

Die Entmischung von Gasgemischen, deren einzelne Bestandteile Signale bei unterschiedlichen Massen hervorrufen, kann wie folgt berechnet werden. Für die Intensität eines Peaks eines Gases gilt:

$$I_{\text{kalibriert}} = k \cdot I_{\text{gemessen}} . \quad (35)$$

Dabei ist  $k$  der Kalibrierfaktor des Massenspektrometers für das jeweilige Gas. Im Folgenden wird  $I_{\text{gemessen}}$  als  $I$  bezeichnet. Für den Anteil des  $x$ -ten Gases von  $n$  Gasen gilt:

$$A_x = \frac{I_{\text{kalibriert},x}}{\sum_{x=1}^n I_{\text{kalibriert},n}} . \quad (36)$$

Werden die Anteile der beiden Gase ins Verhältnis gesetzt, erhält man:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{I_{\text{kalibriert}1}}{I_{\text{kalibriert}2}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{I_1}{I_2} . \quad (37)$$

Dies gilt sowohl bei der Gesamtmessung ( $g$ ) als auch bei den Einzelmessungen ( $e$ ). Setzt man das Verhältnis aus den Einzelmessungen aufgelöst nach den Quotienten der Kalibrierfaktoren in das der Gesamtmessung ein, erhält man:

$$\frac{A_{1g}}{A_{2g}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{I_{1g}}{I_{2g}} = \frac{A_{1e}}{A_{2e}} \frac{I_{2e}}{I_{1e}} \frac{I_{1g}}{I_{2g}} =: c_{12} . \quad (38)$$

Der Anteil der Einzelmessungen  $A_{xe}$  ist dabei der Anteil des jeweiligen Partialdrucks am Gesamtdruck. Da die Summe aller Anteile eins sein muss, ergibt sich:

$$A_{1g} = \frac{1}{1 + \frac{1}{c_{12}}} ; A_{2g} = 1 - A_{1g} . \quad (39)$$

## Gase gleicher Massen

Sollte sich das Signal zweier Gase auf der gleichen Masse befinden, wie z.B. im Falle von Deuterium und Helium (beide 4 amu), werden die oben beschriebenen Messungen wie folgt ausgewertet:

Für die Intensitäten  $I_{GasX}$  der Kalibriermessungen gilt:

$$I_{Gas1} = \frac{p_{Gas1}}{c_{Gas1}}; \quad I_{Gas2} = \frac{p_{Gas2}}{c_{Gas2}}, \quad (40)$$

wobei  $p_{GasX}$  die Partialdrücke und  $c_{GasX}$  [Pa/V] die Kalibrierfaktoren des Massenspektrometers sind. Weiterhin gilt für den Gesamtdruck  $p_{gesamt}$  und die Gesamtintensität  $I_{gesamt}$ :

$$p_{gesamt} = p_{Gas1} + p_{Gas2} \quad (41)$$

$$I_{gesamt} = I_{Gas1} + I_{Gas2} = \frac{p_{Gas1}}{c_{Gas1}} + \frac{p_{Gas2}}{c_{Gas2}} \Rightarrow p_{Gas2} = \left( I_{gesamt} - \frac{p_{Gas1}}{c_{Gas1}} \right) \cdot c_{Gas2}. \quad (42)$$

Eingesetzt in (40) ergibt sich:

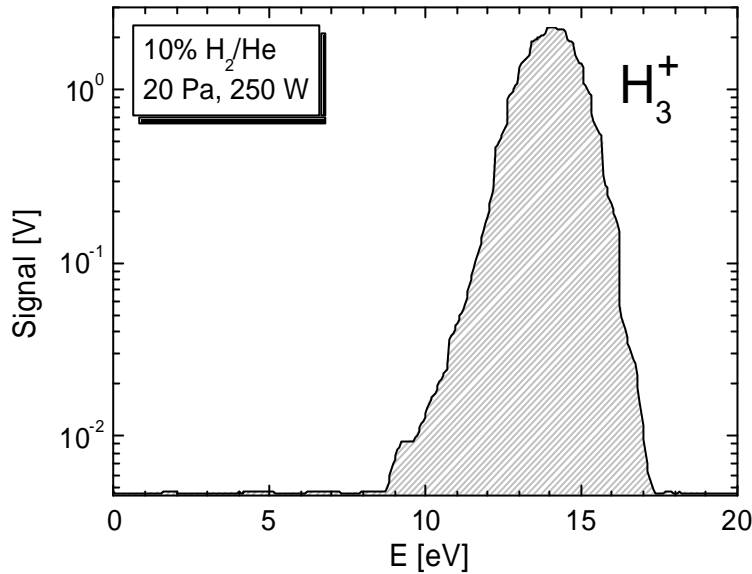
$$p_{Gas1} = p_{gesamt} - p_{Gas2} = \frac{p_{gesamt} - I_{gesamt} \cdot c_{Gas2}}{1 - \frac{c_{Gas2}}{c_{Gas1}}} \quad (43)$$

mit den Konstanten aus den Einzelmessungen mit (40). Die Anteile errechnen sich aus dem Verhältnis der Partialdrücke zum Gesamtdruck.

### 3.3.3.2 Messung der Ionenzusammensetzung

In diesem Kapitel wird die Kalibrierung des EMS für Ionen dargestellt und diskutiert. Abb. 3.10 zeigt ein typisches Ionenenergiespektrum von  $H_3^+$ .

Da die Zählrate des EMS analog über eine ausgegebene Spannung ausgelesen wird, entspricht der Dynamikbereich der Messungen dem der Spannung von etwa drei Größenordnungen. Damit lassen sich auch die Stufen in der Form erklären, die dann entstehen, wenn zwischen verschiedenen Spannungsbereichen umgeschaltet wird. Ein großes Problem für die Absolutkalibrierung ist die festgestellte Zeitabhängigkeit des SEV. Da sich die Zählrate innerhalb einer Messkampagne aber nur geringfügig ändert, spielt das für die relativen Intensitäten verschiedener Massen keine Rolle.



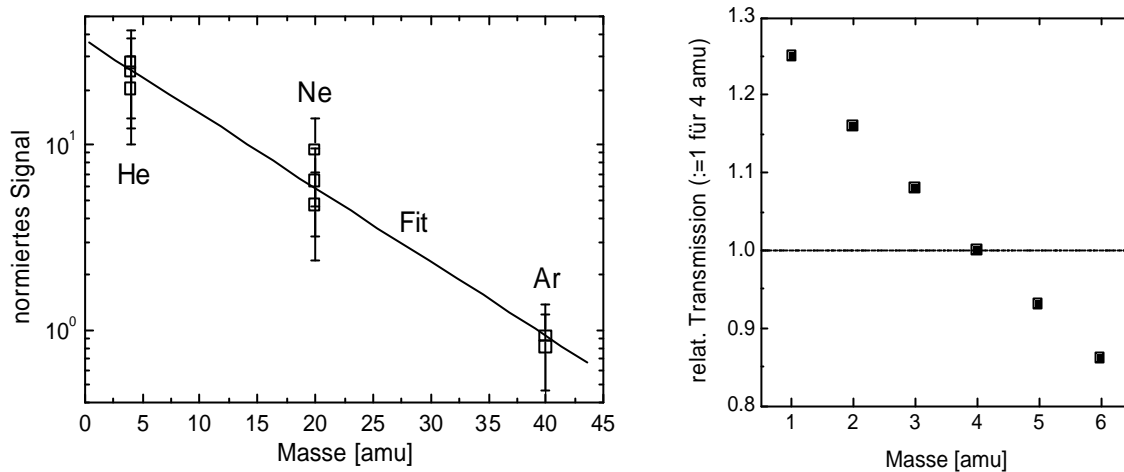
**Abbildung 3.10:** Mit dem EMS gewonnenes Ionenenergiespektrum von  $H_3^+$  (3 amu).

Die Transmission des EMS für Ionen ist abhängig von der Winkelverteilung, der Energie und Masse der Ionen. Weil bei Ionenenergien ab etwa 10 eV die Abhängigkeit minimal ist [Pecher97], kann für den vorliegenden Parameterbereich die Abhängigkeit von der Winkelverteilung und der Energie der Ionen vernachlässigt werden. Typische Peakenergien der untersuchten Plasmen betragen etwa 15 bis 20 eV.

### Massenkalibrierung der Transmission

Plasmen unterschiedlicher Gase bilden bei gleichen äußeren Parametern aufgrund verschiedener Elektronentemperaturen unterschiedliche Plasmapotentiale aus, die zu jeweils spezifischen Ionenenergien führen. Ein direkter Vergleich verschiedener Gase ist daher schwierig. Mit Hilfe der Langmuir-Sonde wurden verschiedene Helium-, Neon- und Argonplasmen bestimmt, die bei ähnlichem Plasmapotential die gleiche Elektronendichte besitzen ( $U_{PI} \approx 22$  V,  $n_e = 4.4 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ). Edelgase sind nötig, da fast alle Ionen im verwendeten Parameterbereich  $X^+$ -Ionen sind ( $\geq 95\%$ ) und somit einer festen Masse zugeordnet sind (He: 4, Ne: 20, Ar: 40). Anschließend wurde mit dem EMS die Fläche der Ionenenergieverteilung bestimmt. In Abb. 3.11 ist links die Abhängigkeit der Peakfläche von der Ionenmasse aufgetragen. Rechts sind die aus der Anpassung extrapolierten Kalibrierfaktoren für die Massen eins bis sechs dargestellt (normiert auf Masse 4).





**Abbildung 3.11:** Massenkalibrierung des EMS aus He-, Ne- und Ar-Plasmen mit ähnlichem Plasmapotential ( $U_{Pl} \gg 22 \text{ eV}$ ) und gleicher Elektronendichte ( $n_e = 4.4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ). Die rechte Abbildung zeigt die aus dem Fit gewonnene relative Transmission des EMS für die Massen 1 bis 6 normiert auf Masse 4.

Da das Plasmapotential der verschiedenen Plasmen nicht exakt gleich war, zeigen die Werte des EMS eine Streuung. Die so erhaltenen Werte für die relative Transmission gehen im Folgenden in die Auswertungen ein.

Kalibriert wird schließlich, indem über jede Ionenenergieverteilung integriert wird und die Summe der Integrale auf die Elektronendichte unter Berücksichtigung der relativen Massenabhängigkeit normiert wird. Die Elektronendichte muss dazu für jedes Plasma mit der Langmuir-Sonde bestimmt werden. Da im Plasma eine Vielzahl von Ionensorten vorkommen können (siehe Kap. 5.5) und jeweils nicht der gesamte Massenbereich aufgenommen wurde, stellen die so errechneten Ionendichten die obere Grenze dar. In den für diese Arbeit relevanten Wasserstoff/Helium-Plasmen besteht allerdings der Hauptteil der Ionen aus denen der Massen eins bis fünf (bzw. bis sechs bei Deuterium:  $D_3^+$ ), so dass diese Fehlerquelle mit dem angegebenen Fehler von 10% abgedeckt ist.

### 3.3.4 Langmuir-Sonde

Elektronendichte, mittlere Ionenenergie und Elektronenenergieverteilungsfunktion können orts aufgelöst mit Hilfe einer Langmuir-Sonde bestimmt werden. Die Sondenmessungen wurden mit einer automatischen Langmuir-Sonde Typ APS3 [Awako95], [Kasper95] durchgeführt, die für das verwendete planare ICP optimiert ist [Scheubert01]. Das Prinzip dieser Diagnostik basiert auf einer kleinen zylindrischen Wolfram-Elektrode ( $\varnothing 100 \text{ }\mu\text{m}$ , Länge 5 mm), die in das Plasma eingebracht wird. Zwischen dieser Elektrode und der geerdeten Wand wird eine Spannungsrampe angelegt ( $\pm 80 \text{ V max.}$ ) und der Strom auf die

Sonde gemessen. Um räumliche Auflösung zu erhalten, kann die Spitze mittels eines Schrittmotors um 150 mm verfahren werden. Um Radial- und Höhenprofile zu erhalten, wurde die Sonde sowohl in  $z$ -Richtung als auch in  $r$ -Richtung eingebaut. Der Wolframdraht befindet sich am Ende eines Quarzröhrchens ( $\varnothing$  2 mm), um den Einfluss der Sonde auf das Plasma zu minimieren. Die Sonde kann auch in reaktiven Plasmen eingesetzt werden. Dazu wird die Spitze zur Messung nur jeweils kurz ins Plasma gefahren. Der Draht zieht sich anschließend automatisch in das Quarzröhrchen zurück. Einflüsse der Hochfrequenz und von höheren Harmonischen auf die Strom-Spannungskennlinie werden durch eine passive HF-Bandsperre kompensiert [Scheubert01]. Zur Separation von Störsignalen ist in der Auswertungssoftware zusätzlich eine Fourieranalyse integriert. Von den zur Störsignalminimierung in der Software verfügbaren Filterfunktionen wurde der Blackmanfilter als Standard verwendet [Kasper95]. Der Dynamikbereich der Spannungsauswertung beträgt für dieses System  $\sim 10^3$ . Dies hat zur Folge, dass bei Plasmen mit höherer mittlerer Energie ein größerer Energiebereich der EEVF messbar ist. Für die vorgestellten Auswertungen wurden jeweils 100 Messungen gemittelt. Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte ist besser als 10%. Der zugängliche Parameterbereich der Elektronendichte dieser Langmuir-Sonde reicht bedingt durch die Geometrie der Sondenspitze von  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  bis  $1 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ .

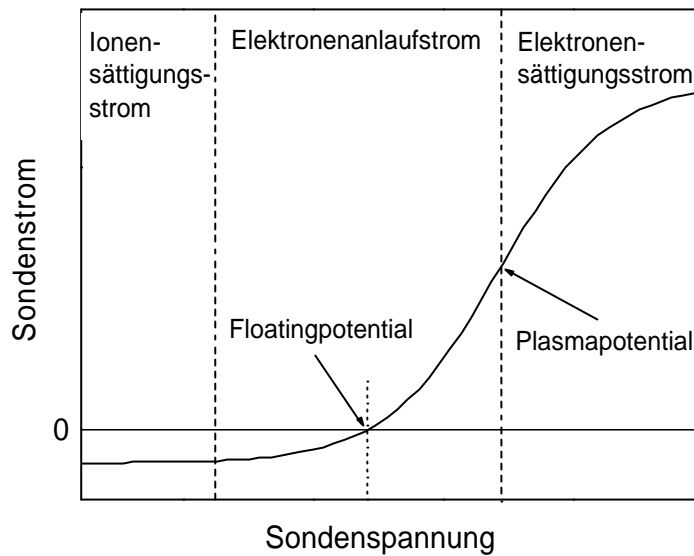
Elektronendichten sind in dieser Arbeit stets sichtstrahlgemittelt angegeben um die Werte für die Emissionsspektroskopie verwenden oder mit Interferometrie vergleichen zu können.

### 3.3.4.1 Theorie der Langmuir-Sonde

Langmuir-Sonden werden gewöhnlich zur orts aufgelösten Messung von Elektronendichte  $n_e$ , Elektronentemperatur  $T_e$  und Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF) benutzt. Interferometrische oder emissionsspektroskopische Methoden liefern immer sichtstrahlgemittelte Werte. Für die Übertragbarkeit und den Vergleich der Resultate aus der Langmuir-Sonde muss das Profil des jeweiligen Parameters über den Sichtstrahl bekannt sein. Im Gegensatz zu Interferometrie und OES ist die Langmuir-Sonde ein invasives Verfahren. Mit der Sonde wird immer eine zusätzliche Wand ins Plasma gebracht, die das Plasma in der Umgebung der Messung lokal ändert. Global ist jedoch eine Änderung des Plasmaverhaltens im vorliegenden Fall vernachlässigbar, da der Messkopf klein gegenüber dem Plasmavolumen ist.

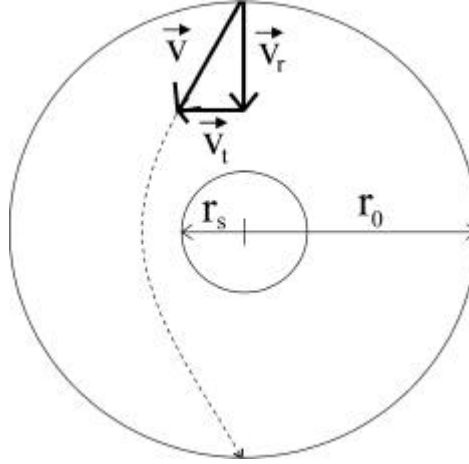
Die Langmuir-Sonde basiert auf der Arbeit von Langmuir [Langm24], [Mott26]. Das Prinzip der Methode ist, eine zylindersymmetrische Drahtelektrode ins Plasma einzubringen. Bei der so genannten Einzelsonde, die in dieser Arbeit benutzt wird, bildet die geerdete Wand die Gegenelektrode. Bei einer Doppelsonde besteht diese aus einer zweiten eingebrachten Elektrode. An den Draht wird eine Spannungsrampe angelegt und der resultierende Strom gemessen. Aus dieser Strom-Spannungskennlinie (Abb. 3.12) können verschiedene Parameter

abgeleitet werden. Die Kennlinie kann in drei Bereiche eingeteilt werden: Ionensättigungsstrom, Elektronenanlaufstrom und Elektronensättigungsstrom.



**Abbildung 3.12:** Idealisierte Strom-Spannungscharakteristik einer Langmuir-Sonde.

Für die Beschreibung ist wichtig, dass sich die Sonde nicht in direktem Kontakt zum Plasmavolumen befindet, da sich unabhängig von Geometrie und Sondenpotential eine Raumladungszone mit Ausdehnung  $d$  um den Sondendraht (Radius  $r_s$ ) ausbildet (Abb. 3.13). Damit hängt der maximale Einfangradius für geladene Teilchen der Sonde  $r_0$  von der angelegten Sondenspannung ab ( $r_s + d = r_0$ ). Ist das Potential der Sonde stark negativ gegenüber dem Plasmapotential, so werden alle aufgrund ihrer thermischen Bewegung in die Raumladungszone eindringenden Ionen auf die Sonde beschleunigt. Die aus der ambipolaren Diffusion resultierende Geschwindigkeit senkrecht zur Sondenoberfläche übersteigt die thermische bei weitem. Der Stromfluss in diesem Bereich wird also durch die positiven Ionen dominiert (Ionensättigungsstrom). Wird das Sondenpotential erhöht, können mehr und mehr Elektronen auf den Sondendraht gelangen. Gleichzeitig verringert sich die positive Raumladungsschicht und damit die effektive Oberfläche der Sonde (Elektronenanlaufstrom). Das Potential, bei dem gleich viele Elektronen wie Ionen auf die Sonde treffen, der resultierende Strom also Null ist, nennt man Floatingpotential. Dies ist das Potential eines isolierten Körpers im Plasma. Der Wert des Potentials im Inneren des Plasmas gegenüber einem beliebigen, aber festen Referenzpotential (z.B. Erdpotential) nennt man Plasmapotential. Bei Erreichen des Plasmapotentials verschwindet die positive Raumladungszone und die Kennlinie ändert an diesem Punkt ihre Krümmung. Erhöht man das Potential weiter, entsteht um den Sondendraht eine negative Raumladungszone. Bei genügend großem Potential werden analog zum Ionensättigungsstrom alle Elektronen in der Raumladungszone eingefangen (Elektronensättigungsstrom).



**Abbildung 3.13:** Raumladungszone und Bahnbewegung geladener Teilchen in der Raumladungszone. Gestrichelt eingezeichnet ist die Trajektorie eines Teilchens, das mit Geschwindigkeit  $\vec{v}$  (zerlegt in Tangential- und Radialkomponente  $\vec{v}_t$ ,  $\vec{v}_r$ ) in die Raumladungszone eintritt.

### Bestimmung der Elektronendichte

Die Elektronendichte kann mit verschiedenen Methoden aus der Sondenkennlinie gewonnen werden. Für das verwendete Plasma als beste Methode hat sich die Bestimmung aus dem Elektronenstrom am Plasmapotential  $I_e^a(U_{Pl})$  (siehe unten). Die Berechnung des Elektronenanlaufstromes basiert auf der Orbital Motion Limited (OML) Theorie, die von einer stoßfreien Bewegung der Teilchen innerhalb der Raumladungszone ausgeht. Dabei treffen nur Elektronen auf die Sonde, deren Tangentialgeschwindigkeit bei Erreichen der Raumladungszone  $v_t(r_0)$  kleiner als eine bestimmte Grenzgeschwindigkeit  $v_{t_{\max}}(r_0)$  ist und deren Radialgeschwindigkeit  $v_r(r_0)$  größer als eine Mindestgeschwindigkeit  $v_{r_{\min}}(r_0)$  ist:

$$v_t(r_0) \leq v_{t_{\max}}(r_0) = \frac{r_s}{r_0} \sqrt{\frac{2eU_{SPl}}{m_e}}, \quad (44)$$

$$v_r(r_0) \geq v_{r_{\min}}(r_0) = \sqrt{\frac{2eU_{SPl}}{m_e}}. \quad (45)$$

Dabei ist  $U_{SPl} = V_{Plasma} - V_{Sonde}$  die Spannung zwischen Plasma und Sonde. Nimmt man eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen an, so ergibt sich für den Elektronenanlaufstrom:

$$\begin{aligned}
I_e^a &= 2\mathbf{p}r_0 eL \int_{v_{r\min}}^{\infty} v_r(r_0) \int_{-v_{t\max}}^{+v_{t\max}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v) dv_z dv_t dv_r = \\
&= r_s eL n_e \sqrt{\frac{2\mathbf{p}k_B T_e}{m_e}} \exp\left(-\frac{eU_{SPl}}{k_B T_e}\right)
\end{aligned} \tag{46}$$

mit  $v_r, v_t, v_z$ : Radiale, tangentielle und entlang des Sondendrahtes gerichtete Geschwindigkeitskomponente;  $r_s$ : Radius des Sondendrahtes;  $r_0$ : Radius der Raumladungszone und  $L$ : Länge des Sondendrahtes.

Für den Strom am Plasmapotential gilt  $U_{SPl} = 0$  und es folgt für die Elektronendichte:

$$n_e = \frac{I_e^a(V_{Plasma})}{er_s L} \sqrt{\frac{m_e}{2\mathbf{p}k_B T_e}} \tag{47}$$

Zur Bestimmung der Elektronendichte wird also die Elektronentemperatur benötigt. Diese erhält man durch Anpassung einer Maxwellverteilung der Elektronenenergien an die gemessene EEVF. Je größer die Abweichung der EEVF von einer Maxwellverteilung, desto größer ist der Fehler dieser Methode. Allerdings geht  $T_e$  nur in der Wurzel in  $n_e$  ein.

Eine zweite Methode zur Bestimmung der Elektronendichte basiert auf dem Elektronensättigungsstrom:

$$n_e = \frac{1}{2r_s L} \sqrt{\frac{m_e}{2e^3} \frac{\Delta I_e^s}{\Delta V_s}} \tag{48}$$

$$\text{mit } I_e^s = 4\sqrt{\mathbf{p}}r_s L \sqrt{1 - \frac{eU_{SPl}}{k_B T_e}} j_e^s \tag{49}$$

( $j_e^s$ : Elektronensättigungsstromdichte). Diese Methode ist jedoch bei der vorliegenden Sonden-Geometrie (Zylindergeometrie) wegen Unsicherheiten bei der Bestimmung des Elektronensättigungsstromes nicht zu empfehlen.

Da in den hier vorgestellten Plasmen nur einfach ionisierte Ionen vorliegen, ist es alternativ möglich, die Elektronendichte aus der Ionendichte zu bestimmen, die mit Hilfe des Ionensättigungsstromes gewonnen werden kann.

Eine weitere Methode basiert auf der Integration der EEVF:

$$n_e = - \int_0^{\infty} f(V_s) dV_s \quad (50)$$

Der Vorteil dieser Methode besteht in der Unabhängigkeit von der Art der EEVF wie z.B. Maxwell. Da jedoch die aus der Sondenkennlinie gewonnene EEVF (siehe unten) im Bereich des Plasmapotentials (also des Nullpunktes der EEVF) prinzipiell von der realen abweicht, muss also im Bereich der größten Elektronendichte wieder eine Annahme über die Form gemacht werden. Die Abweichung entsteht durch die Glättung der Sondenkennlinie und deren zweiter Ableitung durch eine Filterfunktion, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern. Somit ist die erste Methode die zuverlässigste für dieses Plasma (siehe auch [Starke00]).

### Elektronentemperatur und EEVF

Im Falle von Plasmen mit einer Maxwellverteilung der Elektronenenergien kann die Elektronentemperatur aus einer Anpassung einer Maxwellverteilung an den Logarithmus der Sondenkennlinie im niederenergetischen Bereich gewonnen werden. Die Steigung des Elektronenanlaufstromes  $I_e^a$  liefert somit die Elektronentemperatur:

$$T_e = \frac{e}{k_B} \frac{dV_s}{d \ln(I_e^a)} \quad (51)$$

Zur  $T_e$ -Bestimmung werden also keine anderen Plasmaparameter benötigt. Liegt keine Maxwellverteilung vor, kann die mittlere Elektronenenergie aus dem Integral über der EEVF gewonnen werden. Dabei hat man die gleiche Unsicherheit wie bei der Bestimmung der Elektronendichte aus der Integration. Die mittlere Elektronenenergie ist:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} eV_s f(E) dV_s}{\int_0^{\infty} f(E) dV_s} \quad (52)$$

mit  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T_e$ . Um die EEVF zu berechnen, liefert die zweite Ableitung von  $I_e^a$ :

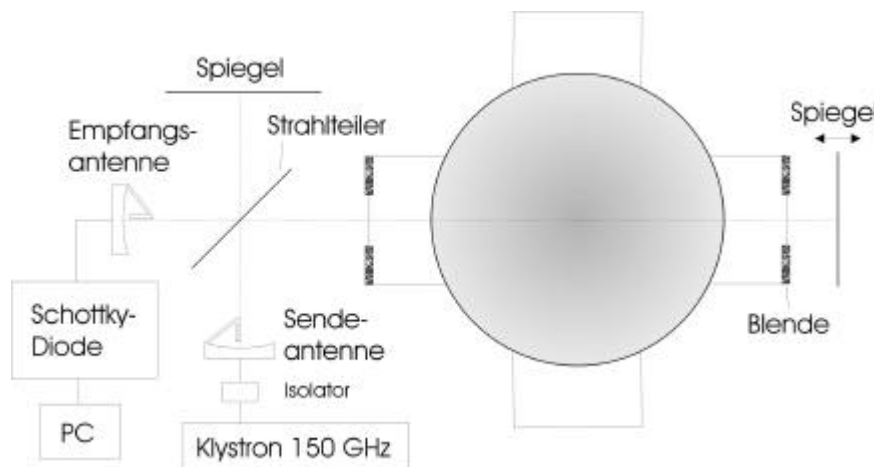
$$\frac{d^2}{dV_s^2} (I_e^a) = \frac{2A_p e^3}{m_e^2} f(E = -eV_s), \quad V_s < 0, \quad (53)$$

wobei die Oberfläche des Sondendrahts  $A_s$  eingeht. Wenn die zweite Ableitung durch die HF-Modulation gestört ist, wird der ungestörte Teil des Logarithmus der zweiten Ableitung linear gegen das Plasmapotential extrapoliert. Normiert wird die EEVF im Folgenden nach:

$$\int_0^{\infty} f(E) \sqrt{E} dE = 1 \quad (54)$$

### 3.3.5 Mikrowellen-Interferometer

Um den Parameterbereich der Elektronendichtediagnostik zu erweitern und die Ergebnisse der Langmuirsonde zu verifizieren wurde ein Mikrowelleninterferometer quasioptisch in Michelson-Anordnung aufgebaut. Das Interferometer stellt im Gegensatz zur Langmuir-Sonde ein nicht-invasives Verfahren zur Bestimmung der Elektronendichte dar. Die Mikrowellen wurden von einem Reflexklystron ( $f = 150$  GHz) mit 6 mW Ausgangsleistung erzeugt und von der Parabolantenne näherungsweise in Form eines Gauß-Strahls emittiert. Der Strahl wird am Ort des Plasmas mit Hilfe von Blenden (MW-absorbierend) auf 25 mm Durchmesser begrenzt, um Reflexionen innerhalb des Reaktors zu minimieren. Als Strahlteiler dient eine plane Kunststofffolie. Die beiden Spiegel bestehen aus planen Edelstahlplatten. Das überlagerte Signal wird über eine zweite Parabolantenne von einer Schottky-Diode detektiert und mittels eines Voltmeters auf einem Rechner ausgegeben. Die sinusförmige Phasenfigur wurde abgetastet, indem der Spiegel am Messstrahl verfahren wurde. Der Vergleich der Phasenfiguren mit und ohne Plasma ergibt die Phasenverschiebung und damit die linienintegrierte Elektronendichte. Mit dem verwendeten Aufbau können Elektronendichten zwischen  $2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  (Phasenverschiebung  $\Delta\phi = 0.15$ ) und  $\sim 8 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  ( $\Delta\phi \approx 5$ ) detektiert werden. Prinzipiell können auch höhere Elektronendichten detektiert werden, es empfiehlt sich dafür jedoch zu einer höheren Wellenlänge zu wechseln. Abbildung 3.14 zeigt den schematischen Aufbau des Interferometers.



**Abbildung 3.14:** Aufbau des Michelson-Interferometers.

### 3.3.5.1 Interferometrie

Interferometrische Verfahren werden bei Plasmen benutzt, um die Elektronendichte entlang eines Sichtstrahls zu bestimmen. Dabei wird ausgenutzt, dass sich der Brechungsindex eines Plasmas und damit die optische Weglänge eines Strahls mit der Elektronendichte ändert. Dies führt zu einer Phasenverschiebung des Messstrahls, der das Plasma durchläuft. Die Phasenverschiebung kann durch Interferenz mit einem Referenzstrahl gemessen werden. Dazu werden die Interferenzbilder mit und ohne Plasma verglichen. Diese Methode ist wie die Emissionsspektroskopie nicht-invasiv und misst immer ein Linienintegral wodurch diese Diagnostiken gut kombinierbar sind.

Eine elektromagnetische Welle kann sich im Plasma nur ausbreiten, wenn deren Frequenz größer als die Plasmafrequenz  $\omega_p$  ist. Die Dispersionsrelation ergibt sich im magnetfeldfreien Fall zu:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2 \quad (55)$$

mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c$ , der Wellenzahl  $k$  und der Elektronenplasmafrequenz  $\omega_p$ , für die gilt:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (56)$$

Hierbei bezeichnet  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante. Setzt man nun den Brechungsindex  $N (= c/v_{Phase})$  in die Dispersionsrelation ein, erhält man:

$$N_{Plasma} = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} \quad (57)$$

Die optische Weglänge  $t$  im Plasma weicht also bei gleicher geometrischer Weglänge  $L$  von der im Vakuum ab:

$$\Delta t = \int_0^L (N_{Vakuum} - N_{Plasma}) dx \quad (58)$$

Daraus ergibt sich die Phasenverschiebung der Welle zu:

$$\Delta \Phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta t = \frac{2\pi}{\lambda_0} \int_0^L (N_{Vakuum} - N_{Plasma}) dx = \frac{2\pi}{\lambda_0} \int_0^L \left(1 - \sqrt{1 - \frac{n_e}{n_c}}\right) dx \quad (59)$$



Dabei ist  $I_0$  die Vakuumwellenlänge der transmittierten Welle und  $n_c$  die cut-off Dichte, oberhalb derer sich Wellen der Frequenz  $\omega$  im Plasma nicht ausbreiten können.

$$n_c = \frac{e_0 m_e \omega^2}{e^2} \quad (60)$$

Ist  $n_c \gg n_e$ , so kann die Wurzel linearisiert werden und (59) vereinfacht sich zu:

$$\Delta\Phi = \frac{P}{I_0 n_c} \int_0^L n_e dx \quad (61)$$

Mit der Annahme einer konstanten Elektronendichte entlang des Messstrahls erhält man:

$$n_e L = \frac{\Delta\Phi I_0 n_c}{P} \quad (62)$$

Im vorliegenden Fall wurden Mikrowellen der Frequenz  $f_0 = 150$  GHz verwendet. Die Vakuumwellenlänge  $I_0$  beträgt hierbei  $2$  mm und die cut-off Dichte ist  $n_c = 2.8 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ . Die Annahme für Gleichung (61) ist also gerechtfertigt, da sich die Elektronendichten der untersuchten Plasmen im Bereich von  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  bewegen.

Um durch den Doppeldurchgang des Messstrahls durch das Plasma eine höhere Auflösung zu erzielen, wurde das Interferometer in Michelson-Anordnung betrieben. Für eine akzeptable Ortsauflösung der Höhe (das Plasma ist in der Höhe inhomogen) bei gleichzeitig genügend großer Intensität zu erhalten, wurde der Sichtstrahl mittels zweier Blenden aus mikrowellenabsorbierendem Material auf  $25$  mm Durchmesser begrenzt.

### 3.3.6 Ellipsometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ellipsometer aufgebaut, um Erosion und Deposition von Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffschichten in situ messen zu können.

Die Reflexion von Licht an der Grenzfläche zweier optischer Medien wird durch den Einfallswinkel und die komplexen Brechungsindizes  $\hat{n} = n - i\mathbf{k}$  der beiden Medien bestimmt (so genannte Fresnel'sche Formeln). Dabei ist  $n$  der Brechungsindex und  $\mathbf{k}$  der Absorptionskoeffizient. Die Änderung von Amplitude und Phase wird durch den komplexen Reflexions- bzw. Absorptionskoeffizienten beschrieben. Dieser ist im Allgemeinen unterschiedlich für parallel ( $p$ ) oder senkrecht ( $s$ ) zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Dadurch ändert sich durch Reflexion der Polarisationszustand des Lichtes. Wegen kohärenter

Vielfachreflexionen an beiden Grenzflächen hängt der komplexe Reflexionskoeffizient einer dielektrischen Schicht der Dicke  $d$  nicht nur vom komplexen Brechungsindex des Schichtmaterials ab, sondern auch sehr empfindlich von der Dicke selbst. Daher ergibt die Messung der Reflexionseigenschaften der Schicht Auskunft über optische Konstanten sowie Dicke der Schicht. Ellipsometrie ist die polarisationsaufgelöste Messung der Reflexionseigenschaften der Schicht. Die Messgröße ist die so genannte ellipsometrische Funktion:

$$\tan \Psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad (63)$$

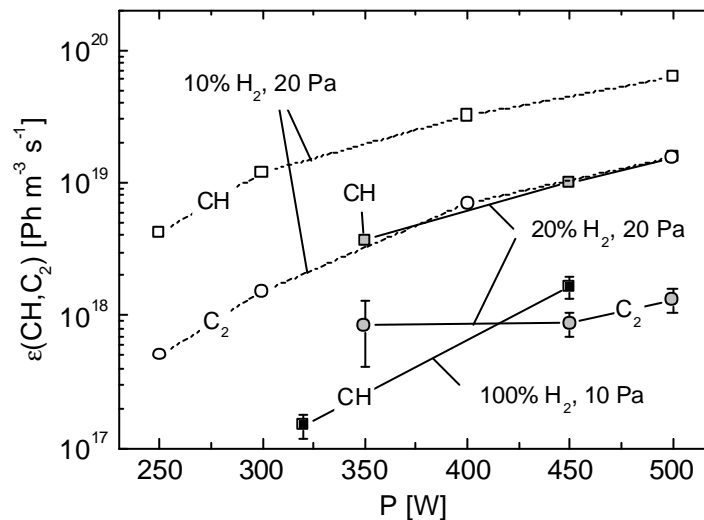
Sie ist das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten  $r$  für  $p$ - und  $s$ -Polarisation. Konventionsgemäß wird die komplexe Ebene durch Einführung der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  auf den begrenzten Bereich  $\{0 \leq \Psi < 90, 0 \leq \Delta < 360\}$  abgebildet. In der Regel liegt bei der Auswertung einer Messung ein unterbestimmtes Problem vor. Selbst bei bekanntem Einfallswinkel und bekannter Wellenlänge des Lichtes ist die Zahl der Unbekannten bei einer Messung an einem Stapel aus  $m$  Schichten  $3m$  (jeweils komplexer Brechungsindex und Schichtdicke). Bei einer Messung erhält man nur zwei Größen, die ellipsometrischen Winkel. Die Auswertung der Messung ist aber dennoch mit Hilfe eines optischen Modells möglich. D.h. es geht eine Annahme ein, die den Definitionsbereich der Funktion  $(\Psi, \Delta)$  auf eine Mannigfaltigkeit niedrigerer Dimension einschränkt. Ist z.B. für  $m = 1$  die Annahme berechtigt, dass eine Sequenz von  $k$  Messpunkten durch Wachstum oder Erosion einer Schicht bei gleich bleibendem komplexen Brechungsindex zustande kommt, erhält man  $2k$  Messwerte  $(\Psi, \Delta)$ , hat aber nur  $2+k$  Unbekannte (komplexer Brechungsindex + jew. Schichtdicke). Das Problem ist somit also überbestimmt. Das optische Modell kann umso genauer festgelegt werden, je mehr Messpunkte vorliegen.

Das verwendete Ellipsometer besteht aus folgenden Komponenten: Ein HeNe-Laser (632.8 nm) erzeugt linear polarisiertes Licht, das durch ein  $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert wird. Mittels eines Polarisators kann die Polarisationsebene des auf die Probe treffenden Strahls beliebig festgelegt werden. Der an der Probe unter einem Winkel von  $79^\circ$  zur senkrechten reflektierte Strahl wird von einer Photodiode mit vorgeschaltetem rotierendem Polarisator (Rotationsfrequenz 30 Hz) detektiert. Der Polarisationszustand des reflektierten Lichts wird aus der Zeitabhängigkeit der Strahlintensität bestimmt [Azzam77]. Das Signal wird über 80 volle Analysatordrehungen gemittelt. Anschließend wird der Strahlungsuntergrund gemessen, indem der Laserstrahl ausgeblendet wird. Daraus ergibt sich eine experimentelle Zeitauflösung von 5.9 s. Die Messgenauigkeit für  $\Psi$  beträgt  $\delta\Psi = 0.005$  und  $\delta\Delta = 0.02$  für  $\Delta$ . Aufgrund von bisher ungelösten Problemen mit Hochfrequenzeinkopplungen in das System konnten bislang jedoch keine vertrauenswürdigen Ergebnisse erzielt werden.

## 4. Ergebnisse und Diskussion – Charakterisierung der Plasmen

### 4.1 Auswahl der Erosionsplasmen

Ein zeitlicher Verlauf der Erosionsausbeute wird spektroskopisch aus den Emissionen des CH- und des C<sub>2</sub>-Moleküls gewonnen (Beschreibung und Beispielspektren siehe Kapitel 5.1), da CH<sub>x</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> die wesentlichen Erosionsprodukte sind. Um einen optimalen Parameterbereich für die Untersuchungen der chemischen Erosion zu finden, wurden Wasserstoffplasmen und Wasserstoff-Helium-Mischplasmen auf einer Grafitprobe (3 × 3 cm<sup>2</sup>) gebrannt und die Emission von CH und C<sub>2</sub> aufgenommen. Exemplarisch ist in Abbildung 4.1 eine Variation über die Leistung bei verschiedenen Drücken und Mischungsverhältnissen aufgetragen. In reinen Wasserstoffplasmen ist unabhängig von Druck und Leistung nur die CH-Bande auswertbar. Mit zunehmendem Heliumanteil steigt die Strahlung stark an. Der Unterschied zwischen 10% H<sub>2</sub> und 100% H<sub>2</sub> beträgt nahezu zwei Größenordnungen. Die C<sub>2</sub>-Bande wird ab einer Gasmischung von 20% H<sub>2</sub>/He auswertbar, allerdings ist die Messgenauigkeit aufgrund eines hohen Wasserstoff-Untergrunds in diesem Wellenlängenbereich groß. Die Nachweisgrenze der CH-Bande liegt bei  $\sim 1 \times 10^{17} \text{ Ph m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , die der C<sub>2</sub>-Bande aufgrund des Wasserstoffuntergrundes in diesem Wellenlängenbereich bei  $\sim 5 \times 10^{17} \text{ Ph m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Für Untersuchungen der chemischen Erosion wird aus diesen Gründen (als Kompromiss zwischen Auswertbarkeit und möglichst hohem Wasserstoffanteil) eine Mischung von 10% H<sub>2</sub>/He bei 20 Pa verwendet.



**Abbildung 4.1:** Emissivitäten der Erosionsprodukte CH (Vierecke) und C<sub>2</sub> (Kreise) von H<sub>2</sub>-Plasmen und H<sub>2</sub>/He-Plasmen bei 10 Pa und 20 Pa auf Grafit (R6650M), aufgetragen über der Leistung. ( $E_{\text{Ion}} = 15 \text{ eV}$ ,  $T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$ )

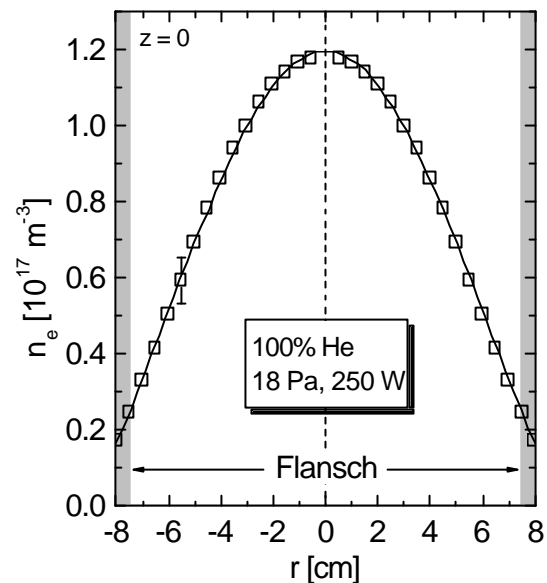
## 4.2 Elektronendichten

Die Bestimmung der Ionenflüsse und des atomaren Wasserstoffflusses auf die Probe setzt eine orts aufgelöste Kenntnis der Elektronendichte in z-Richtung als Eingangsparameter voraus. Elektronendichten werden in dieser Arbeit mit Hilfe der Langmuir-Sonde gemessen und mit dem Mikrowelleninterferometer überprüft. Da die Interferometrie ein sichtstrahlmittellndes Verfahren ist, während die Langmuir-Sonde orts aufgelöst misst, muss das Elektronendichteprofil entlang des Sichtstrahls berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wird auf jede Messung der Sonde ein Profilkfaktor eingerechnet, um die Werte auch für die Spektroskopie verwenden zu können, die ebenfalls sichtstrahlgemittelt misst. Das Profil hat in radialer Richtung die Form einer Besselfunktion (Abbildung 4.2) (detailliert in [Scheubert01]), womit sich ein Profilkfaktor von 1.63 ergibt, durch den der Wert bei  $r = 0$  geteilt werden muss, um den sichtstrahlgemittelten Wert zu erhalten. Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden zum Teil vor dem Aufbau des für diese Arbeit errichteten Reaktors („Spice2“) an dem in [Paulin00] vorgestellten Reaktor („ICP 1“) durchgeführt. Daher ist ein Vergleich beider Reaktoren nötig, um die Ergebnisse von ICP 1 auf Spice2 übertragen zu können.

Um Parametervariationen ohne den Einfluss von Molekülen auf die Elektronendichte und die EEVF durchführen zu können, wurden reine Edelgasplasmen (He, Ne, Ar) untersucht. Der Einfluss von Molekülen wird schließlich durch Zumischung von Wasserstoff oder Stickstoff festgestellt. Für die Untersuchungen zur chemischen Erosion von Kohlenstoff durch Wasserstoffisotope hat sich eine Mischung von Wasserstoff und Helium als ideal herausgestellt (siehe Kapitel 3.3.1 und [Paulin00]).

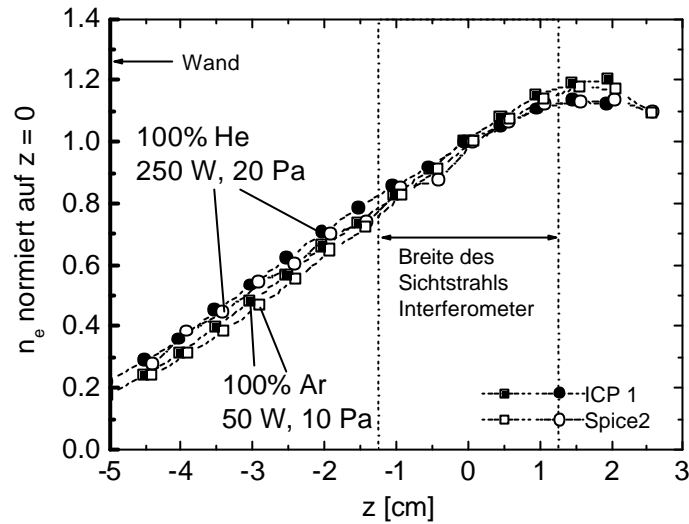
### 4.2.1 Vergleich von Spice2 und ICP 1

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse von ICP 1 auf Spice2 zu überprüfen, wurden jeweils Plasmen mit gleichen äußeren Parametern verglichen. Dabei soll in diesem Teil ausschließlich der Vergleich der Reaktoren im Mittelpunkt stehen. Auf die Abhängigkeiten und Absolutwerte wird in den nächsten Abschnitten eingegangen. In Abbildung 4.3 ist das Profil in axialer Richtung für ein Argon- und ein Heliumplasma normiert auf  $z = 0$  angetragen. Der

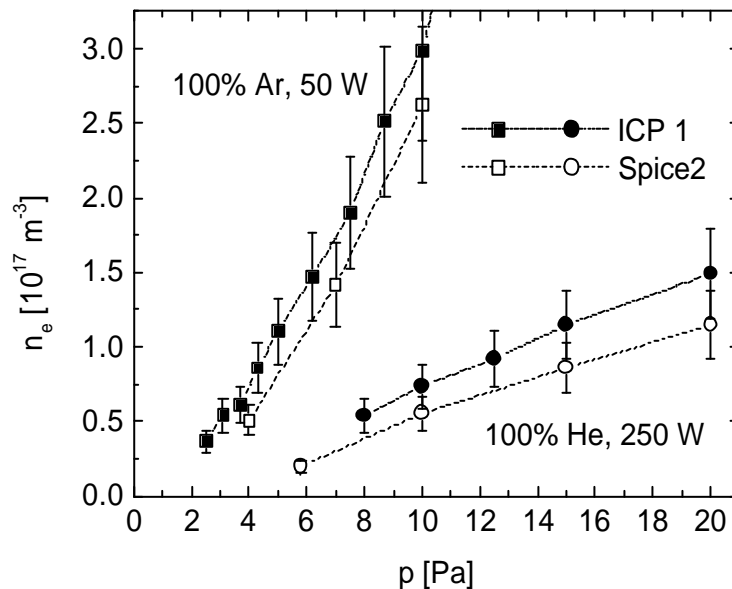


**Abbildung 4.2:**  $n_e$ -Radialprofil: Messung und Anpassung

Vergleich der Profile zeigt eine gute Übereinstimmung. Zusätzlich ist die Breite des Sichtstrahls des Interferometers eingezeichnet. In diesem Bereich sind die Profile in guter Näherung linear, so dass für den Vergleich der Diagnostiken für die Langmuir-Sonde der Wert bei  $z = 0$  (sichtstrahlgemittelt) verwendet wird. Änderungen im Parameterbereich werden stellvertretend durch Druckreihen von Helium und Argon bei konstanter Leistung überprüft. Diese Variationen zeigt Abbildung 4.4. Der Absolutwert stimmt im Rahmen des Fehlers gut überein.



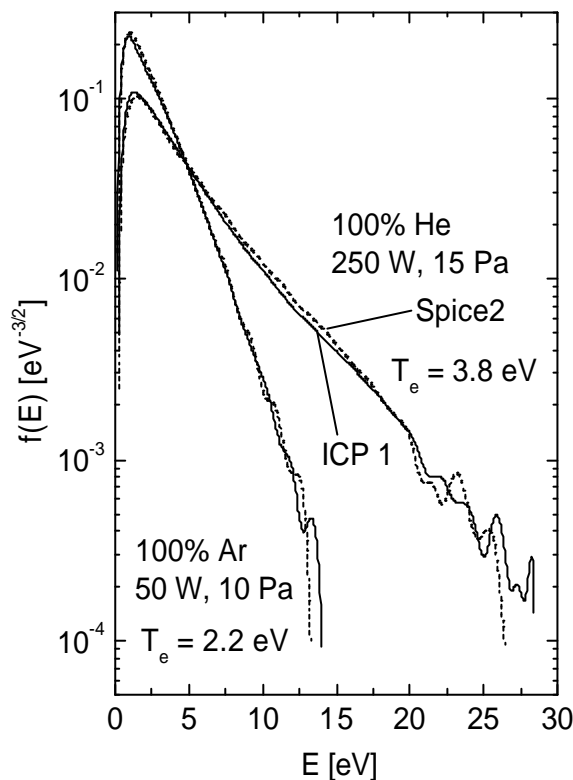
**Abbildung 4.3:** Vergleich axialer Elektronendichteprofile (normiert) von ICP 1 und Spice2 für ein Argon- und ein Heliumplasma.



**Abbildung 4.4:** Vergleich von Druckvariationen an ICP 1 und Spice2 für ein Argon- und ein Heliumplasma.

Die Werte von Spice2 liegen tendenziell leicht unterhalb derer von ICP 1. Dies ist durch eine geringfügig unterschiedliche Leistungseinkopplung der HF in das Plasma zu erklären, die

durch die unterschiedliche Bauweise der Matchbox hervorgerufen wird. Zwar ist die Geometrie der Spulen in beiden Fällen identisch, das Anpassungsnetzwerk variiert jedoch aufgrund der verwendeten Kondensatoren (Luftdrehkondensatoren bei ICP 1, Vakuumdrehkondensatoren höherer Kapazität bei Spice2) und der internen Leitungsgeometrie. Zusätzlich werden in Abbildung 4.5 exemplarisch EEVF eines Argon- und eines Heliumplasmas verglichen. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse der beiden Reaktoren gut übereinstimmen und somit die Übertragbarkeit der Elektronendichten und EEVF auf Spice2 gewährleistet ist.

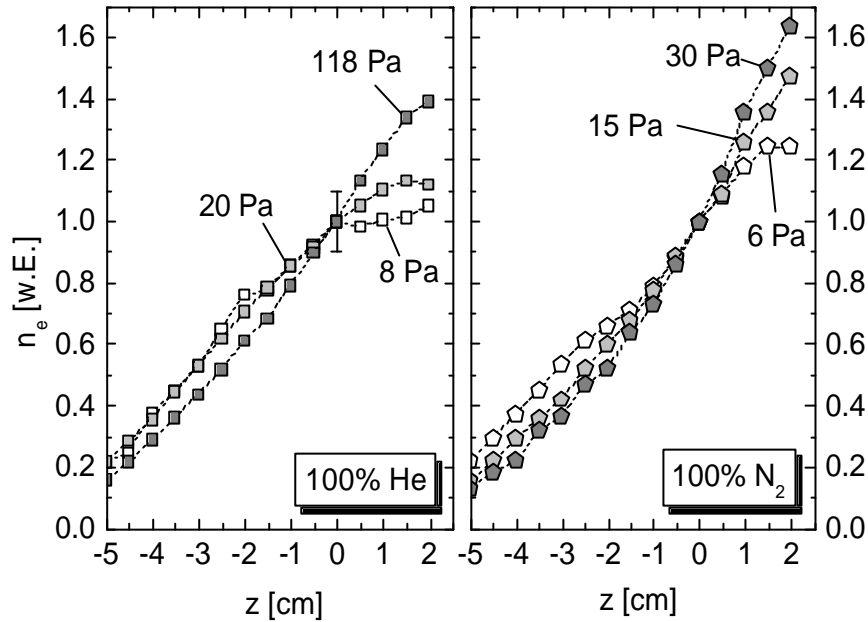


**Abbildung 4.5:** Vergleich von EEVF an ICP 1 und Spice2 exemplarisch für ein Argon- und ein Heliumplasma.

#### 4.2.2 Elektronendichteprofile

Mit Hilfe der Langmuir-Sonde wurden die Elektronendichten in axialer Richtung für verschiedene Plasmen untersucht. In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit des axialen Profils von Druck, Gaszusammensetzung und Leistung vorgestellt. Nach [Scheubert01] ergibt sich ein Maximum der Elektronendichte, das sich mit steigendem Druck in Richtung Einkopplungszone verschiebt. Die Zone in der das Plasma geheizt wird, befindet sich relativ nahe an der dielektrischen Platte. Bei niedrigen Drücken sorgt die hohe thermische Leitfähigkeit der Elektronen für eine Umverteilung der lokal eingebrachten Energie in das gesamte Plasmavolumen. Mit steigendem Druck sinkt die thermische Leitfähigkeit durch

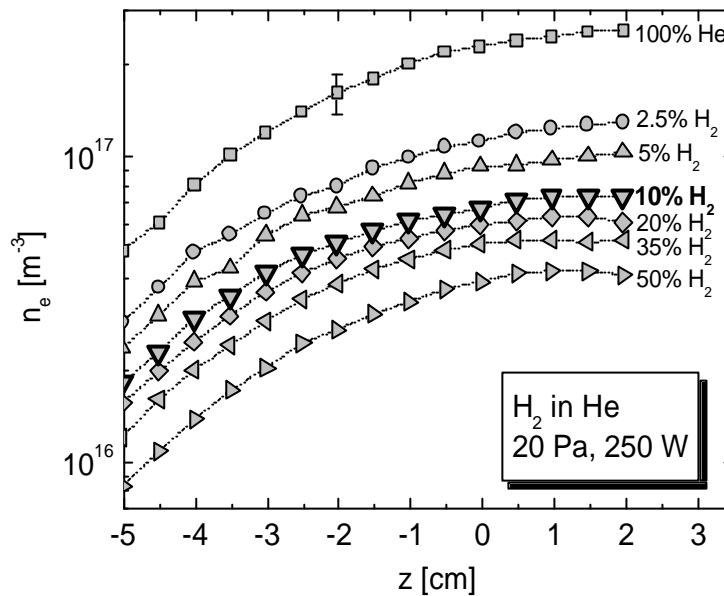
zunehmende Elektron-Schwerteilchenstöße. Darum werden höhere Temperaturgradienten benötigt, um die Energie von der Anregungszone in die übrigen Bereiche zu transferieren. In Abbildung 4.6 sind axiale Elektronendichteprofile von Heliumplasmen verschiedener Drücke mit Stickstoffplasmen verglichen. Die Profile sind auf den Wert bei  $z = 0$  normiert. Stickstoff wurde hier als Repräsentant für Molekülplasmen gewählt, da bei reinem Wasserstoff der Druckbereich bei 250 W, bei dem stabiler Plasmabetrieb möglich ist, sehr eingeschränkt ist. Mehr dazu im nächsten Abschnitt.



**Abbildung 4.6:** Elektronendichteprofile (normiert auf  $z = 0$ ) von Helium- und Stickstoffplasmen ( $P = 250$  W) bei verschiedenen Drücken.

Der Vergleich zeigt, dass -wie oben beschrieben- das Profil in beiden Fällen mit zunehmendem Druck steiler wird. Das Maximum der Elektronendichte liegt für Helium (8 und 20 Pa) und Stickstoff (6 Pa) bei etwa  $z = 2$  cm. Für die höheren Drücke liegt es außerhalb des gemessenen Bereichs. Allgemein ist das Profil bei den Stickstoffplasmen steiler und die Elektronendichte geringer als bei den Heliumplasmen. Betrachtet man die Energiebilanz bei inelastischen Stößen von Elektronen mit Schwerteilchen, so können Moleküle zusätzlich zur Ionisation noch Energie in angeregte Vibrations- und Rotationszustände sowie zur Dissoziation aufnehmen, wodurch ein geringerer Energieanteil der angebotenen Leistung zur Ionisation im Vergleich zu Atomen zur Verfügung steht [Behringer91]. Mit zunehmendem Molekülanteil wird ein weiteres Absinken der Elektronendichte erwartet, da die Moleküle die Energiebilanz immer mehr dominieren. In Abbildung 4.7 sind Elektronendichteprofile bei Zumischung von Wasserstoff in Helium aufgetragen. Bereits bei geringen Wasserstoffkonzentrationen fällt die Elektronendichte stark ab, bei 2.5%  $H_2$  liegt sie einen Faktor 2 unter der reinen Heliums. Die Form der Profile ändert sich kaum. Lediglich eine leichte Tendenz zu steileren Profilen mit höherem

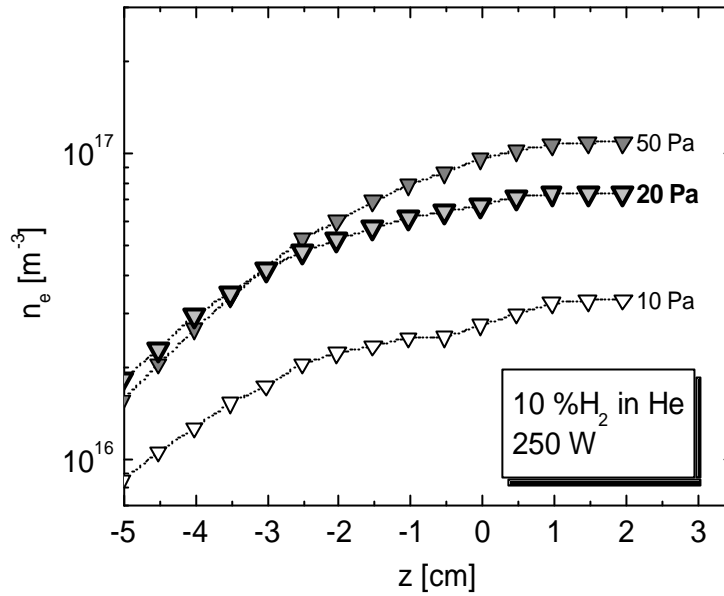
Wasserstoffanteil ist erkennbar. Die Druckabhängigkeit bei 10%  $H_2$  in He in Abbildung 4.8 zeigt eine signifikante Änderung des Profils erst bei 50 Pa. Zwischen 10 Pa und 20 Pa ändert sich lediglich der Absolutwert der Elektronendichte. Das Maximum liegt wieder außerhalb des Messbereichs. Die Profile fallen bei  $z = -5$  cm, was dem Reaktorboden entspricht, nicht auf Null ab, da sich das Plasma auch in den Flansch, an dem die Sonde angebracht ist ausbreitet.



**Abbildung 4.7:** Elektronendichteprofile bei Zumischung von Wasserstoff in Helium.

Je näher mit der Sonde am Einkopplungsbereich gemessen wird, desto größer werden die Verfälschungen durch die eingekoppelte Hochfrequenz. Dadurch erhöht sich in diesem Bereich der Fehler der Messwerte. Die passive HF-Kompensation der verwendeten Sonde genügt in diesem Bereich nicht. Dies hat jedoch keine Auswirkung auf die in dieser Arbeit verwendeten Elektronendichten, da sich die Messpunkte stets in Bereichen der  $z$ -Achse ( $z = 5$  mm) befanden, in denen dieser Effekt keine Rolle spielt.

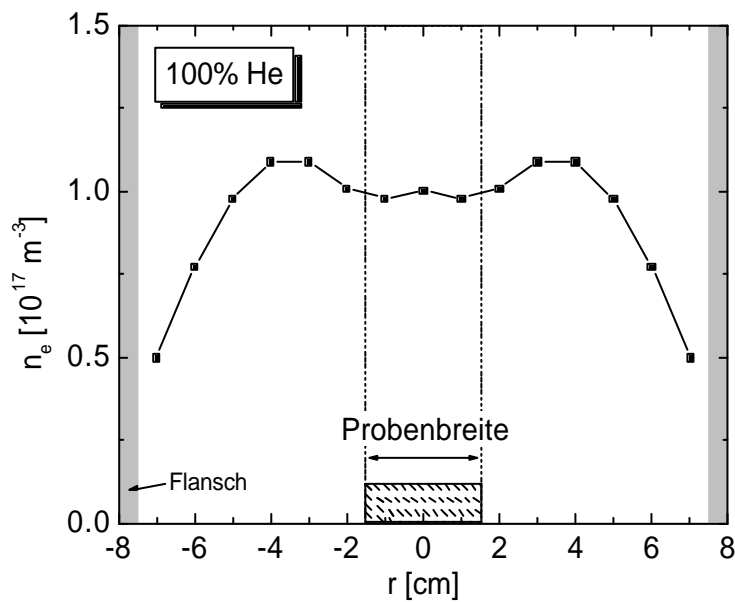




**Abbildung 4.8:** Druckabhängigkeit der Elektronendichteprofile für 10% Wasserstoff in Helium.

#### 4.2.2.1 Einfluss des Probenhalters auf die Profile

Alle bisher gezeigten Ergebnisse wurden in der leeren Reaktorkammer gewonnen. In Abbildung 4.9 ist ein radiales Elektronendichteprofil bei  $z = 5$  mm für ein Heliumplasma mit eingebauter Probe (bei  $z = 0$ ) aufgetragen. Die Messpunkte sind dabei an  $r = 0$  gespiegelt, um einen Verlauf über die gesamte Breite des Reaktors zu erhalten.

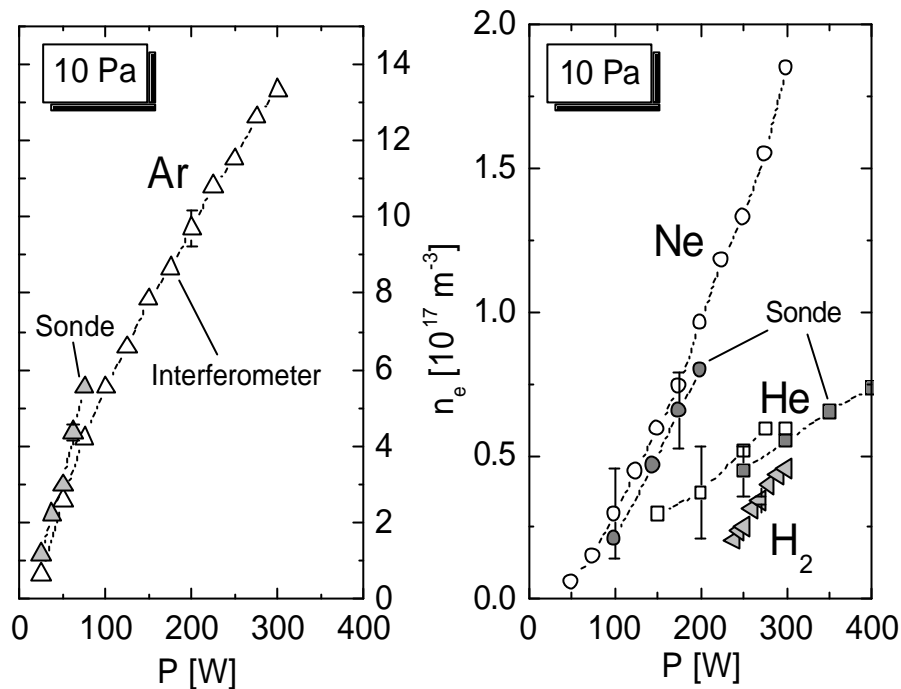


**Abbildung 4.9:** Radiales Elektronendichteprofil eines Heliumplasmas ( $p = 20$  Pa,  $P = 250$  W) bei  $z = 5$  mm mit eingebauter Probe aus [Scheubert01].

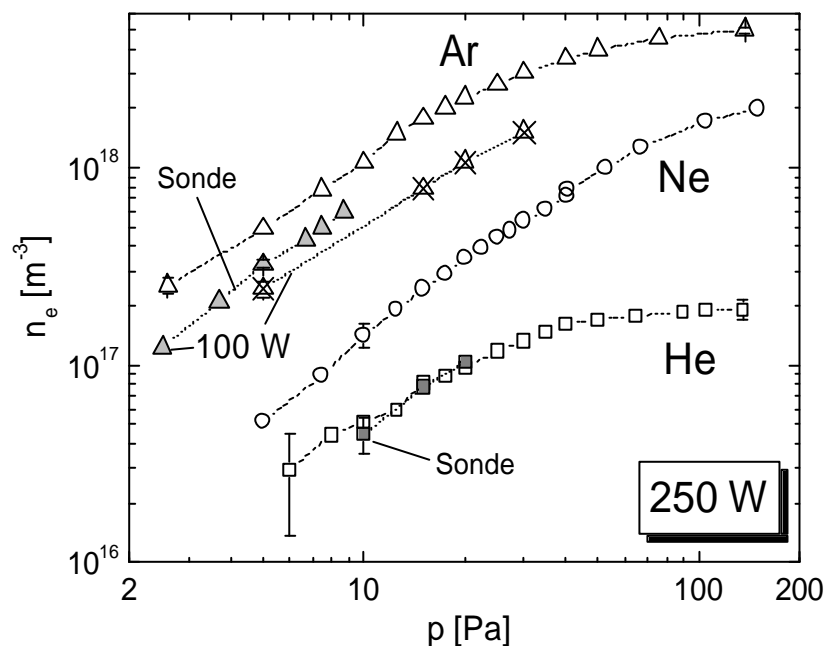
Es zeigt sich ein sattelförmiger Verlauf mit einem lokalen Minimum bei  $r = 0$  durch den Einfluss des Probenhalters. Die Elektronendichte bei  $r = 0$  ist im Vergleich zum Reaktor ohne Probenhalter um etwa einen Faktor 2 reduziert, während die mittlere Energie über der Probe leicht ansteigt ( $5.7 \text{ eV} \rightarrow 7.2 \text{ eV}$ ). Das Plasmapotential fällt leicht von  $20.4 \text{ eV}$  auf  $18.8 \text{ eV}$  ab. Der Probenhalter wirkt also als zusätzliche Wand [Scheubert01].

#### 4.2.3 Elektronendichten aus Interferometer und Langmuir-Sonde

In diesem Kapitel werden die aus Interferometrie und Langmuir-Sondenmessungen erhaltenen Elektronendichten dargestellt und diskutiert. Bei den Werten aus der Langmuir-Sonde wurde das radiale Besselprofil berücksichtigt, um sichtstrahlgemittelte Elektronendichten zu erhalten. Variiert wurden der Druck, die Eingangsleistung und die Mischung verschiedener Gase. Die Elektronendichte zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Eingangsleistung unabhängig vom verwendeten Gas (Abbildung 4.10). Dabei steigen der Absolutwert und der Gradient bei den Edelgasen von Helium über Neon zu Argon. Dies ist durch die Betrachtung der Ionisationsenergie zu verstehen, die von He ( $24.6 \text{ eV}$ ) über Ne ( $21.6 \text{ eV}$ ) zu Ar ( $15.8 \text{ eV}$ ) abnimmt. Zum Vergleich sind Elektronendichten für reine Wasserstoffplasmen aus Langmuir-Sondenmessungen eingetragen, die aufgrund der Energiebilanz unter den Werten für die Edelgase liegen. Der erste Messpunkt jeder Reihe repräsentiert die Leistung, ab der bei dem eingestellten Druck ein Plasmabetrieb möglich ist. Argonplasmen lassen sich also mit den geringsten Leistungen erzeugen. Im Falle von Argon erhöht sich die mittlere Energie zusätzlich durch das Ramsauer-Minimum im elastischen Streuquerschnitt ( $0.23 \text{ eV}$ ), da die mittlere freie Weglänge von Elektronen bei niedrigen Energien sehr groß wird (Ramsauer-Effekt). Prinzipiell stimmen beide Diagnostiken gut überein und ergänzen sich aufgrund der unterschiedlichen, überlappenden Messbereiche (Langmuir-Sonde:  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  bis  $1 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , Interferometer:  $\sim 2 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  bis  $8 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ). Die Elektronendichten aus der Langmuir-Sonde liegen beim Vergleich tendenziell etwas über den mit dem Interferometer erhaltenen ( $\sim 30\%$ ). Wird der Druck bei konstanter Leistung erhöht, zeigt sich bei den Edelgasen eine Zunahme in  $n_e$  (Abbildung 4.11) über den gesamten Messbereich ( $p_{\max} = 150 \text{ Pa}$ ) und es gilt wieder:  $n_e(\text{Ar}) > n_e(\text{Ne}) > n_e(\text{He})$ . Der Vergleich zwischen Sonde und Interferometer bei  $P = 100 \text{ W}$  ergibt wieder eine gute Übereinstimmung der Diagnostiken. In beiden Abbildungen sind zum Vergleich Sondenmessungen eingetragen, die im Rahmen der Fehler sehr gut mit den Interferometerwerten übereinstimmen.



**Abbildung 4.10:** Leistungsabhängigkeit der Elektronendichte für Ar, Ne, He und  $H_2$  bei einem Druck von 10 Pa (offene Symbole: Interferometer, ausgefüllte Symbole: Langmuir-Sonde).

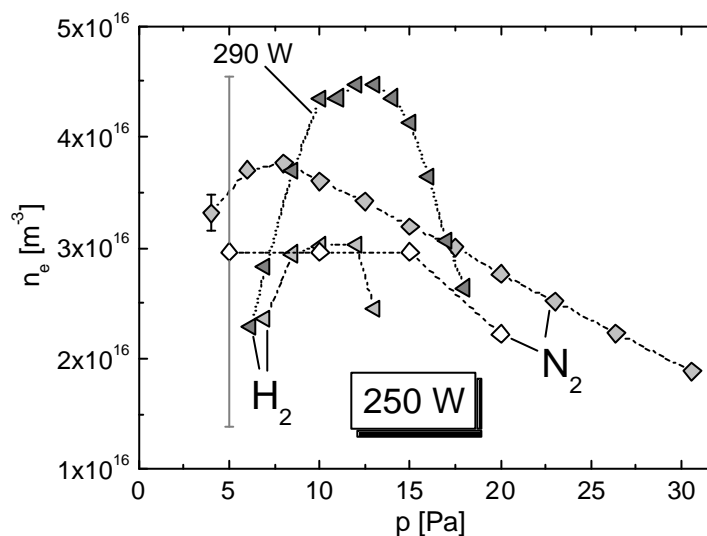


**Abbildung 4.11:** Druckabhängigkeit der Elektronendichte für Ar, Ne und He ( $P = 250$  W) (offene Symbole: Interferometer, ausgefüllte Symbole: Langmuir-Sonde).

Die Druckvariation in Molekülgasen bei konstanter Eingangsleistung zeigt ein Maximum der Elektronendichte, dessen Koordinaten von Leistung und Gasart abhängen (Abbildung 4.12). Für Stickstoff liegt das Maximum für 250 W bei etwa 8 Pa, bei Wasserstoff bei etwa 10 Pa. Leistungserhöhung verschiebt die Position des Maximums zu höheren Drücken. Zwei Effekte

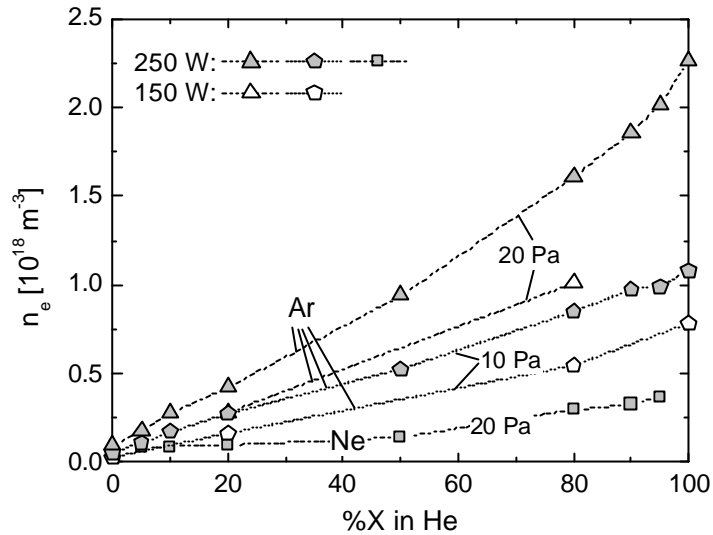
führen zur Ausbildung eines Maximums: Bei Erhöhung des Totaldrucks steigt die Wahrscheinlichkeit für ionisierende Elektron-Schwerteilchenstöße, damit steigt  $n_e$ . Andererseits sinkt aus dem gleichen Grund die mittlere Elektronenenergie, wodurch die Ionisationswahrscheinlichkeit geringer wird. Dieser Effekt dominiert bei hohen Drücken bei den betrachteten Molekülplasmen. Die Edelgasplasmen zeigen allenfalls eine Andeutung des Maximums im zugänglichen Druckbereich. Die mittlere Elektronenenergie ist höher als bei den Molekülplasmen, da die Anregung in Vibrations- und Rotationsniveaus bei niedrigen Energien entfällt. Der erste und der letzte Punkt jeder Reihe spannen den maximalen Druckbereich auf, bei dem eine Entladung bei der jeweiligen Leistung möglich ist. Dieser beträgt bei reinem Wasserstoff und 250 W nur 6 Pa und erhöht sich bei 290 W auf etwa 11 Pa.

Der Vergleich der Diagnostiken zeigt wieder eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Fehler, die aufgrund der geringen Phasenverschiebung beim Interferometer groß sind. Da die Elektronendichte in Plasmen mit Molekülanteil deutlich niedriger ist als in reinen Edelgasplasmen, ist die Langmuir-Sonde für Plasmen mit Molekülbeimischung die geeignetere Diagnostik für  $n_e$ .



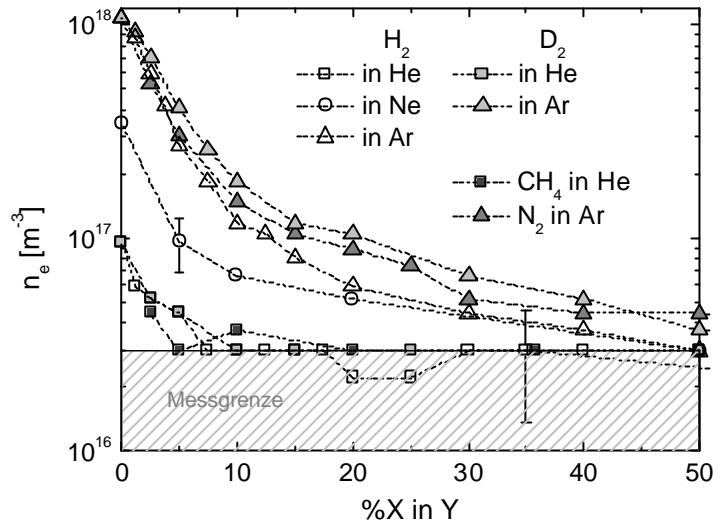
**Abbildung 4.12:** Druckabhängigkeit der Elektronendichte für  $N_2$  und  $H_2$  ( $P = 250$  W). Für Wasserstoff ist zusätzlich eine Druckreihe mit 290 W eingetragen (offene Symbole: Interferometer, ausgefüllte Symbole: Langmuir-Sonde).

Zum Vergleich der Edelgase sind in Abbildung 4.13 Zumischungen von Neon und Argon in Helium bei verschiedenen Leistungen und Drücken aufgetragen. Die Elektronendichte in Gasmischungen von Edelgasen ändert sich bei allen Bedingungen linear mit dem prozentualen Anteil der Gassorten. Lediglich bei hohen Argon-Konzentrationen in He steigt  $n_e$  aufgrund der großen Differenz der Ionisationsenergien stärker als linear an.



**Abbildung 4.13:** Abhängigkeit der Elektronendichte für Edelgasmischungen von Ar und Ne in He bei verschiedenen Leistungen und Drücken aus Interferometrie.

Bei Mischungen von Molekülgasen und Edelgasen (Abbildung 4.14) fällt die Elektronendichte schon bei geringer Molekülkonzentration stark ab: bei 5%  $\text{H}_2$  in Ar sinkt  $n_e$  im Vergleich zu reinem Argon um einen Faktor 4. Die Helium-Mischungen befinden sich am unteren Ende des Messbereichs, so dass der Verlauf ab etwa 10% nicht korrekt wiedergegeben wird. Es zeigt sich nur eine schwache Abhängigkeit von der Molekülsorte. Dabei liegen die Elektronendichten der Plasmen mit  $\text{D}_2$  stets höher als die Dichten mit  $\text{H}_2$ . Zum Vergleich von Wasserstoff/Deuterium mit anderen Molekülgasen ist  $\text{N}_2$  in Ar und  $\text{CH}_4$  in He in der Abbildung mit aufgetragen.  $\text{N}_2$  verläuft zwischen  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$ ,  $\text{CH}_4$  ist im Rahmen des Fehlers gleich. Das bedeutet, dass die Beimischung von Molekülgasen zu Edelgasplasmen nahezu unabhängig von der Molekülspezies ein Absinken der Elektronendichte zur Folge hat. Im Falle von Mischungen mit Helium wird schon bei kleinen Molekülanteilen die Messgrenze des Interferometers erreicht.

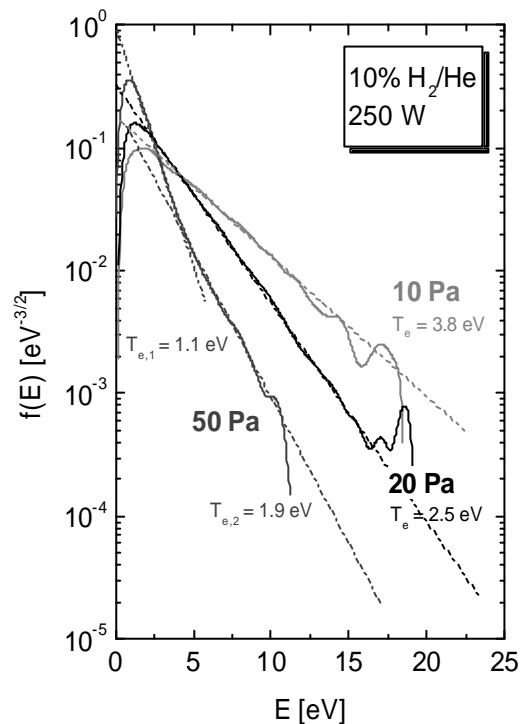


**Abbildung 414:** Verhalten der Elektronendichten ( $P = 250 \text{ W}$ ) aus Interferometrie bei Zumischung von Molekülgasen in Edelgasen. Der Druck der Mischungen mit He und Ne beträgt 20 Pa, der Druck der Mischungen mit Argon 10 Pa.

### 4.3 Elektronenenergieverteilungsfunktion

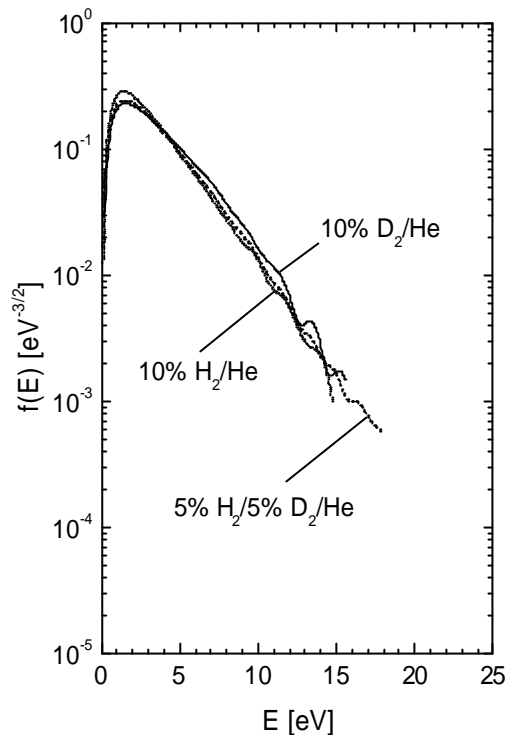
Für die spektroskopische Diagnostik ist die Kenntnis der EEVF von entscheidender Bedeutung. In diesem Kapitel werden mit der Langmuir-Sonde gemessene EEVF vorgestellt und diskutiert.

Die EEVF des für die Untersuchungen zur chemischen Erosion relevanten 10% Wasserstoff-Helium Mischplasmas (Abb. 4.15) kann für 10 Pa und 20 Pa in guter Näherung als Maxwell-Verteilung angenommen werden. Der Moleküleinfluss auf die EEVF wird für diese Mischung bei 50 Pa deutlich. Deren Form kann durch zwei Maxwell-Verteilungen ( $T_{e,1} = 1.1$  eV,  $T_{e,2} = 1.9$  eV) angepasst werden, deren Schnittpunkt bei  $E_S = 4$  eV liegt.



**Abbildung 4.15:** EEVF aus der Langmuir-Sonde für 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  ( $P = 250$  W) bei verschiedenen Drücken. Gestrichelt eingezeichnet sind angepasste Maxwellverteilungen.

Ein Vergleich der EEVF von Wasserstoff- und Deuteriumplasmen sowie einer Mischung ist in Abbildung 4.16 aufgetragen. Die EEVF zeigen keinen signifikanten Unterschied in der Form. Lediglich die mittlere Energie steigt leicht von Wasserstoff (3.8 eV) zu Deuterium (4.2 eV). Für die drei dargestellten Plasmen liegt eine Maxwellverteilung vor.

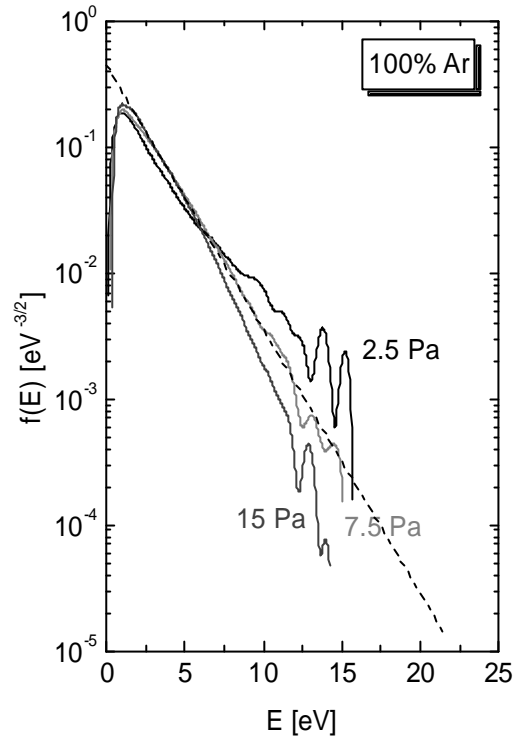


**Abbildung 4.16:** EEVF aus der Langmuir-Sonde für 10%  $H_2/He$ , 5%  $H_2/5\% D_2/He$  und 10%  $D_2/He$  ( $p = 20\text{ Pa}$ ,  $P = 250\text{ W}$ ).

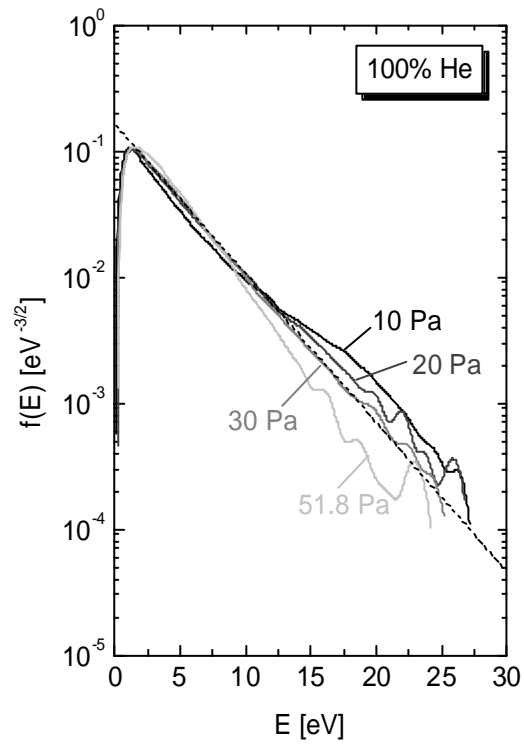
Den Einfluss der Elektronen-Heizmechanismen auf die EEVF zeigt exemplarisch ein Vergleich von Argonplasmen bei verschiedenen Drücken (Abbildung 4.17). Bedingt durch das Ramsauer-Minimum im elastischen Stoßquerschnitt des Argons kommt es bei niedrigen Drücken zusätzlich zu einer Erhöhung des höherenergetischen Teils der EEVF. Bei 15 Pa liegt die Form der EEVF zwischen einer Druyvesteyn-Verteilung und einer Maxwell-Verteilung (siehe Kapitel 3.2.3).

Mit der eingebrachten Leistung zeigt sich keine Änderung in der Form der EEVF. Das bedeutet, dass die mittlere Energie der Elektronen konstant bleibt, es ändert sich im Wesentlichen die Elektronendichte. Für Helium ergibt die Druckvariation ein ähnliches Bild wie für Argon (Abb. 4.18). Der Übergangsbereich zwischen Über- und Unterbesetzung des höherenergetischen Teils der EEVF liegt hier bei etwa 30 Pa. Bei Helium wird mit der Langmuir-Sonde der höchste Energiebereich im Vergleich zu anderen Gasen gemessen, etwa 25 eV. Ursache dafür ist die vergleichsweise hohe Elektronentemperatur des Heliums aufgrund der hohen Ionisierungsenergie (24.6 eV) (siehe Kapitel 3.3.2.5).



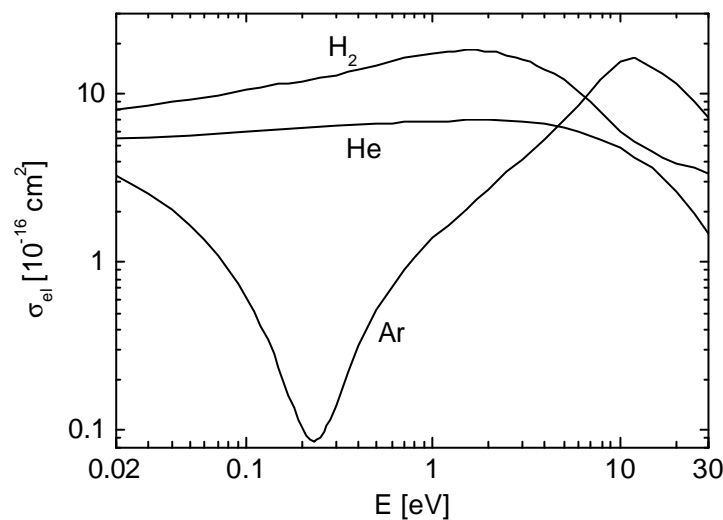


**Abbildung 4.17:** EEVF aus der Langmuir-Sonde für 100% Ar (50 W) bei verschiedenen Drücken. Gestrichelt eingezeichnet ist eine Maxwellverteilung ( $T_e = 2.2$  eV).



**Abbildung 4.18:** EEVF aus der Langmuir-Sonde für 100% He (250 W) bei verschiedenen Drücken. Gestrichelt eingezeichnet ist eine Maxwellverteilung ( $T_e = 3.7$  eV).

Ein Grund, weswegen die EEVF bei Helium auch bei höheren Drücken im hinteren Teil über einer Maxwellverteilung liegt, ist der vergleichsweise niedrige elastische Stoßquerschnitt für Elektron-Schwerteilchenstöße (Abb. 4.19). Gerade im Bereich ab 20 eV, der Anregungsenergie von Helium, fällt der Querschnitt im Vergleich zu Wasserstoff oder Argon stark ab. Der Querschnitt von Argon weist bei niedrigen Energien ein Ramsauer-Minimum und bei etwa 12 eV, im Bereich der Anregungsenergie, ein Maximum auf. Bei niedrigen Drücken führt dies zu einer Überhöhung der EEVF im höherenergetischen Teil, weil der Ramsauer-Effekt überwiegt; bei höheren Drücken führt dies jedoch zu einer Unterbesetzung gegenüber Maxwell, da das Plasma in diesem Fall stoßdominiert (inelastische Stöße) ist. Der Querschnitt des molekularen Wasserstoffs besitzt bei 2 eV im Bereich der Anregungsenergien für Vibrationszustände ein Maximum und fällt danach monoton ab. Daher ist ein starker Einfluss des Moleküls auf die Form der EEVF zu erwarten und wird auch beobachtet (siehe unten).



**Abbildung 4.19:** Elastische Stoßquerschnitte für Helium, Argon und molekularen Wasserstoff [Sigmalib].

#### 4.4 Neutraler Wasserstofffluss auf die Probe

Zur Charakterisierung von Erosionsausbeuten müssen der Fluss atomaren Wasserstoffs und der Ionenfluss auf die Probe bekannt sein. Die Dichte atomaren Wasserstoffs  $n_H$  ( $n_D$  für Deuterium) wird mit Hilfe der OES aus der Emission der Balmerlinie  $H_\gamma$  des Wasserstoffs bestimmt. Im Bereich der mittleren freien Weglänge (in dem die Teilchen im Mittel keine Stöße mehr ausführen) wird der Fluss durch die molekulare Strömung [Reif87] beschrieben:

$$\Gamma_n^m = n_n \frac{\bar{v}_n}{4} = n_n \sqrt{\frac{k_B T_{Gas}}{2\pi m_n}} \quad (64)$$

$\bar{v}_n$  ist mittlere Geschwindigkeit der Spezies  $n$ . Der molekulare Fluss beschreibt innerhalb der freien Weglänge die absolute Zahl von Teilchen, die auf die Oberfläche treffen.

Der diffusive Fluss  $\Gamma_{H,D}$  auf die Probe berechnet sich mit:

$$\Gamma_{H,D} = \frac{1}{A} \frac{dn_{H,D}}{dt} = D \frac{n_{H,D}}{\Lambda} = -D \frac{dn_{H,D}}{dz} \quad (65)$$

Dabei ist  $A$  die Fläche, auf welche die Teilchen strömen,  $D$  die Diffusionskonstante und  $\Lambda$  die charakteristische Länge des Systems. Der Fluss aus der Diffusion ist ein Nettofluss von Teilchen, die sich auf die Probe zu und sich von dieser weg bewegen. Da für die Charakterisierung der chemischen Erosion die Gesamtzahl der auf die Oberfläche treffenden Teilchen wichtig ist, muss der atomare Wasserstofffluss aus dem molekularen Fluss bestimmt werden. Die Bestimmung des Flusses aus der Steigung der atomaren Wasserstoffdichte ist zudem problematisch, da schon geringe Änderungen des Reflexionskoeffizienten einer Oberfläche große Auswirkungen auf die Steigung haben können [Meir04].

Der atomare Wasserstofffluss wird daher in dieser Arbeit nach (64) aus dem molekularen Fluss bestimmt. Gemessen wird die Wasserstoffdichte bei  $z = 5$  mm mit eingebauter Probe. Die freie Weglänge beträgt bei 20 Pa 1.9 mm, so dass die bei 5 mm erhaltenen Werte eigentlich nicht zur Flussbestimmung herangezogen werden können. Allerdings sind die H Profile zur Wand hin flach [Meir04], so dass der Fehler durch den Abstand klein ist. Der diffusive Fluss aus (65) ergibt sich nach [Meir04] für die Standardplasmen zu  $1.72 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  ( $\text{H}_2/\text{He}$ ) bzw.  $2.66 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  ( $\text{D}_2/\text{He}$ ) und liegt so um etwa einen Faktor 40 unter dem molekularen Fluss (siehe Tabelle 4.1).

#### 4.4.1 Atomare Wasserstoffdichten

Die atomare Wasserstoffdichte wurde an einem identischen ICP (Spice1, [Meir04]) höhen aufgelöst aus der Strahlung der Balmerlinien des atomaren Wasserstoffs bestimmt. Dabei wurde die direkte Anregung aus dem Grundzustand des Atoms, sowie die dissoziative Anregung aus dem Molekül berücksichtigt. Der Beitrag der dissoziativen Rekombination aus dem  $\text{H}_2^+$ -Ion zu  $n_{\text{H}}$  wird bei den vorhandenen Parametern abgeschätzt zu etwa einem Prozent, kann also vernachlässigt werden. Weiterhin wurde die optische Dicke über Korrekturfaktoren für die Anregungsratenkoeffizienten der Balmerlinien berücksichtigt (siehe Kapitel 3.3.2). Sie stammen aus einem Computerprogramm [Behringer98] und gelten für die Geometrie eines Vollzylinders mit Radius 5 cm und eine Gastemperatur von 1 eV. Diese Faktoren wurden auf die betrachteten Plasmen umskaliert. Für die Auswertung der Dichten wurden effektive Ratenkoeffizienten aus dem Stoß-Strahlungsmodell ADAS verwendet (Siehe Anhang 2). Die Elektronentemperatur wurde aus der Emission der Helium-728 nm-Linie ( $3^1\text{S}-2^1\text{P}$ ) ermittelt, ebenfalls mit Ratenkoeffizienten aus ADAS. Die Elektronendichte, die sowohl in  $T_e$  als auch in  $n_{\text{H}}$  ( $n_{\text{D}}$ ) eingeht, wurde orts aufgelöst mit der Langmuir-Sonde gemessen. Der Gesamtfehler der atomaren Wasserstoffdichte, der sich aus den Unsicherheiten der eingehenden Parametern ergibt wird, mit 15% angenommen.

#### 4.4.2 Ergebnisse der Flussbestimmung

Zwischen Wasserstoff- und Deuteriumplasmen ist ein deutlicher Isotopeneffekt zu erkennen: Die D-Dichte ist um einen Faktor 2.3 höher als die H-Dichte. Dieser Unterschied wurde auch in [Paulin00] beobachtet und kann nicht alleine durch höhere Elektronendichten in Deuteriumplasmen ( $n_{\text{e}}(\text{D}_2/\text{He}) = 6.54 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  gegenüber  $n_{\text{e}}(\text{H}_2/\text{He}) = 3.93 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ) erklärt werden. In [Heger02] durchgeführte Untersuchungen zum Dissoziationsgrad in einem Mikrowellen-angeregten Plasma weisen jedoch nur einen minimalen Isotopeneffekt auf. Der Unterschied rührt möglicherweise von der besseren Leistungseinkopplung der Hochfrequenz in Deuteriumplasmen als in Wasserstoffplasmen her, was eine erhöhte Elektronendichte zur Folge hat. Dies wird auch von der Tatsache unterstützt, dass  $\text{D}_2$ -Plasmen über einen größeren Parameterbereich (Druck, Leistung) stabil in der induktiven Mode brennen als  $\text{H}_2$ -Plasmen. In Tabelle 4.1 sind die atomaren Dichten und die daraus erhaltenen Flüsse aufgeführt. Deuterium zeigt einen höheren Fluss als Wasserstoff. Der angenommene Fehler der Flussbestimmung ergibt sich aus der Spektroskopie und wird mit 15% angenommen. Da die molekularen Flüsse mehr als eine Größenordnung über den diffusiven Flüssen liegen, folgt dass die verwendeten Kohlenstoff-Materialien hoch reflektierend für Wasserstoff-Atome sind was auch in [Meir04] gezeigt wird.

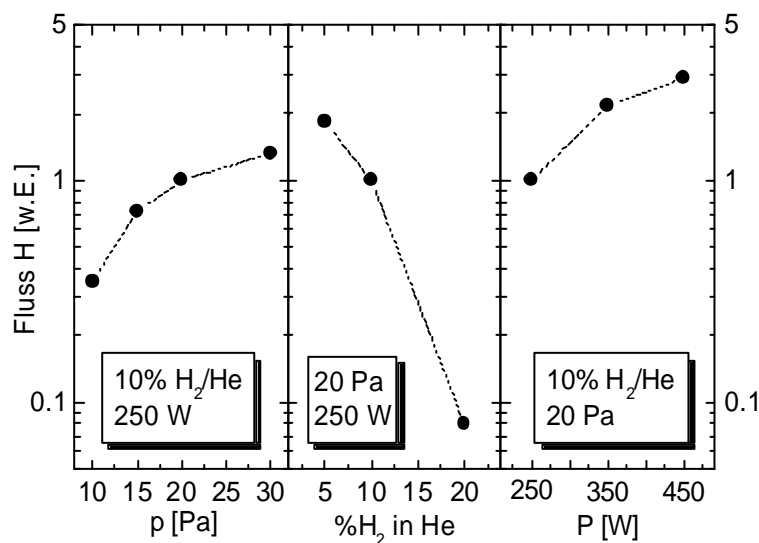
Plasma 20 Pa, 250 W	$n(\text{H,D})$ [ $10^{19} \text{ m}^{-3}$ ]	$G_{\text{H,D}}$ molekular [ $10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	$\Gamma_{\text{H,D}}$ diffusiv [ $10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]
10% $\text{H}_2/\text{He}$	$4.43 \pm 0.66$	<b><math>7.14 \pm 1.07</math></b>	$0.17 \pm 0.02$
10% $\text{D}_2/\text{He}$	$10.3 \pm 1.55$	<b><math>11.7 \pm 1.76</math></b>	$0.27 \pm 0.04$
5% $\text{H}_2/5\% \text{ D}_2/\text{He}$	$n(\text{H})+n(\text{D}) = 6.85 \pm 1.03$	<b><math>G_{\text{H}}+G_{\text{D}} = 9.28 \pm 1.39</math></b>	
5% $\text{H}_2/5\% \text{ D}_2/\text{He}$	$n(\text{H}) = 3.10 \pm 0.47$	<b><math>G_{\text{H}} = 5.00 \pm 0.75</math></b>	
5% $\text{H}_2/5\% \text{ D}_2/\text{He}$	$n(\text{D}) = 3.75 \pm 0.56$	<b><math>G_{\text{D}} = 4.28 \pm 0.64</math></b>	

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse der H- und D-Flussbestimmung für die Erosionsauswertung.

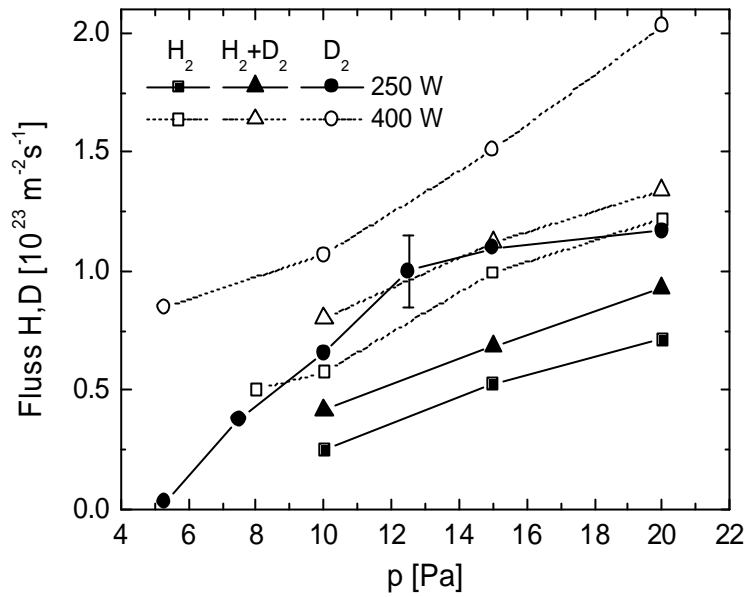
Der Gesamtfluss für das Wasserstoff-Deuterium-Mischplasma wird aus der Summe der Einzelflüsse von H und D berechnet, welche nahezu identisch sind ( $\Gamma_{\text{H}} = 1.17 \times \Gamma_{\text{D}}$ ). Die Summe liegt wie erwartet zwischen den Flüssen der einzelnen Plasmen.

Abhängigkeiten des Flusses von Druck, Mischung und Eingangsleistung für  $\text{H}_2/\text{He}$ -Plasmen zeigt Abbildung 4.20. Die Druckvariation zwischen 10 und 30 Pa ergibt eine Zunahme des Flusses mit steigendem Druck. Der Wasserstofffluss sinkt mit steigender Zumischung von  $\text{H}_2$  in He. Sowohl  $n_e$  als auch  $T_e$  sinken mit steigender  $\text{H}_2$ -Konzentration. Dagegen steigt die Elektronendichte bei einer Steigerung der Leistung, während die Elektronentemperatur konstant bleibt. Bei 450 W ist der Fluss einen Faktor 2.9 höher als bei 250 W.

Die Flüsse der verschiedenen Mischungen von Wasserstoff und Deuterium (siehe Tabelle 4.1) verhalten sich bei Parametervariation stets gleich ( $\Gamma_{\text{D}}(\text{D}_2/\text{He}) > \Gamma_{\text{H+D}}(\text{H}_2/\text{D}_2/\text{He}) > \Gamma_{\text{H}}(\text{H}_2/\text{He})$ ). Das  $\text{H}_2/\text{D}_2/\text{He}$ -Plasma liegt dabei tendenziell näher am  $\text{H}_2$ -Plasma, da der Fluss atomaren Wasserstoffs stets etwa einen Faktor 1.2 über dem Fluss atomaren Deuteriums liegt (Abbildung 4.21).



**Abbildung 4.20:** Flüsse atomaren Wasserstoffs normiert auf ein 10%  $\text{H}_2/\text{He}$ -Plasma bei  $p = 20 \text{ Pa}$  und  $P = 250 \text{ W}$ . Das linke Bild zeigt eine Druckvariation, in der Mitte ist eine Mischungsvariation gezeigt und rechts eine Leistungsvariation.



**Abbildung 4.21:**  $G_H$  für 10%  $H_2$ /He-Plasmen,  $G_D$  für 10%  $D_2$ /He-Plasmen und  $G_H+G_D$  für 5%  $H_2$ /5%  $D_2$ /He-Plasmen bei verschiedenen Drücken und Leistungen.

Die ermittelten Flüsse für reine Wasserstoff- bzw. Deuteriumplasmen bei  $p = 20$  Pa und  $P = 450$  W sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Für die Auswertung wurde an die EEVF aus der Sonde eine Bi-Maxwell-Verteilung angepasst und damit der Faktor  $k$  ermittelt, mit dem die resultierenden Ratenkoeffizienten skaliert werden, um die effektive Elektronendichte zu berücksichtigen (siehe Kapitel 4.2.3). Im Vergleich zur Mischung sind die absoluten Dichten etwa einen Faktor 3 größer. Die Dichte neutralen molekularen Wasserstoffs ist jedoch einen Faktor 10 größer, so dass der Dissoziationsgrad insgesamt kleiner ist (Faktor 2.5).

Plasma 20 Pa, 450 W	$n(H,D)$ [ $10^{19} \text{ m}^{-3}$ ]	$G_{H,D}$ molekular [ $10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	$\Gamma_{H,D}$ diffusiv [ $10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]
100% $H_2$	$9.97 \pm 1.50$	<b><math>9.61 \pm 1.44</math></b>	$0.85 \pm 0.08$
100% $D_2$	$33.6 \pm 5.04$	<b><math>22.9 \pm 3.44</math></b>	$2.90 \pm 0.28$

**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der H- und D-Flussbestimmung der 100%  $H_2(D_2)$ -Plasmen.

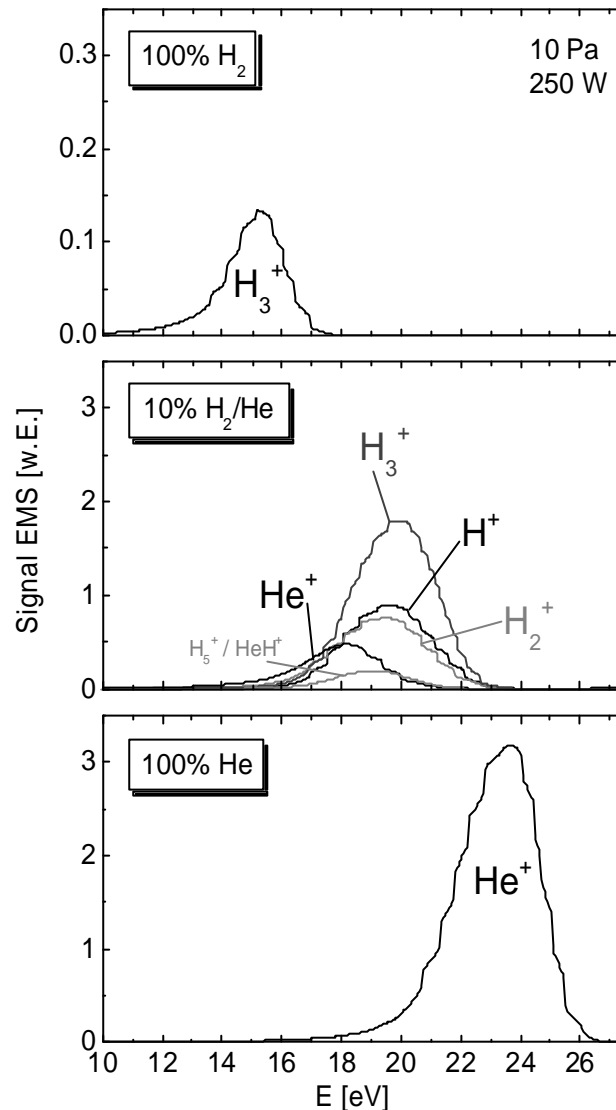
## 4.5 Ionenflüsse

Die chemische Erosion wird in dieser Arbeit mit einem Wasserstoff-Helium-Mischplasma untersucht (Kapitel 4.1). Daher ist es notwendig, die Ionenzusammensetzung und die Ionenflüsse des verwendeten Plasmas zu kennen. Aus der ambipolaren Diffusion ergibt sich für ein Standardplasma (10%  $\text{H}_2$  in He, 20 Pa,  $T_e = 3 \text{ eV}$ ,  $T_{\text{Gas}} = 600 \text{ K}$ ,  $n_e = 4 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ) unter der Annahme, dass alle Ionen  $\text{H}_3^+$ -Ionen sind, nach Gleichung (25) ein Ionenfluss von  $1.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Im Folgenden zeigt sich, dass die Annahme nur für reine Wasserstoffplasmen gerechtfertigt ist. Bei Mischungen mit Helium ändert sich die Zusammensetzung der Spezies.

Mit Hilfe des energieauflösenden Massenspektrometers können Ionenzusammensetzungen und Ionenflüsse detailliert bestimmt werden. Die Ionendichten werden über die Quasineutralität aus den Elektronendichten bestimmt. Die Summe der Integrale der Ionenenergieverteilungen (die Relativkalibrierung muss dabei berücksichtigt werden) ergibt dabei die Gesamtionendichte, welche gleich der Elektronendichte gesetzt wird. Der Ionenfluss jeder Ionenspezies wird über Gleichung (29) errechnet. Die Ionentemperatur erhält man aus der mittleren Ionenenergie der gemessenen Spektren.

Typische Ionenenergiespektren zeigt Abbildung 4.22 für reinen Wasserstoff (oben), eine Wasserstoff/Helium-Mischung (Mitte) und reines Helium (unten). Bei reinen Wasserstoffplasmen ist  $\text{H}_3^+$  die dominierende Ionensorte. Die Intensitäten von  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  sind über zwei Größenordnungen geringer. Die mittlere Energie beträgt in diesem Fall etwa 15 eV. Bei reinem Helium liegt im Wesentlichen  $\text{He}^+$  vor. Andere detektierte Spezies ( $I < 1\%$ ) wie Wasserstoff oder Sauerstoff stammen aus Verunreinigungen des Reaktors (kein UHV-System). Die mittlere Energie steigt auf 23 eV, damit steigt der Fluss bei gleicher Ionendichte. Da in reinem Helium die Elektronentemperatur höher als in Wasserstoff ist, ergibt sich in Helium ein höheres Plasmapotential durch welches die Ionen auf die Oberfläche bzw. das Massenspektrometer beschleunigt werden. Aufgrund der höheren Elektronendichte in Helium ist das Integral der Ionenenergieverteilung (IEV) größer.

Das 10% $\text{H}_2$ /He-Plasma zeigt eine deutliche Steigerung der Dichten von  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_2^+$ , die nur noch einen Faktor zwei unter der von  $\text{H}_3^+$  liegt. Die  $\text{He}^+$ -Ionen zeigen neben der kleineren Dichte auch eine Abweichung in der IEV. Das Maximum ist hier um 1.5 eV zu kleineren Energien verschoben. Verschiedene Ionen können abweichende IEVs haben, wenn diese durch unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen entstehen [Pecher98]. Die mittleren Energien liegen bei der Mischung zwischen denen der reinen Gase bei 19.5 eV. Die IEV können wie in Kapitel 3.3.3.2 beschrieben in Ionendichten umgerechnet werden.



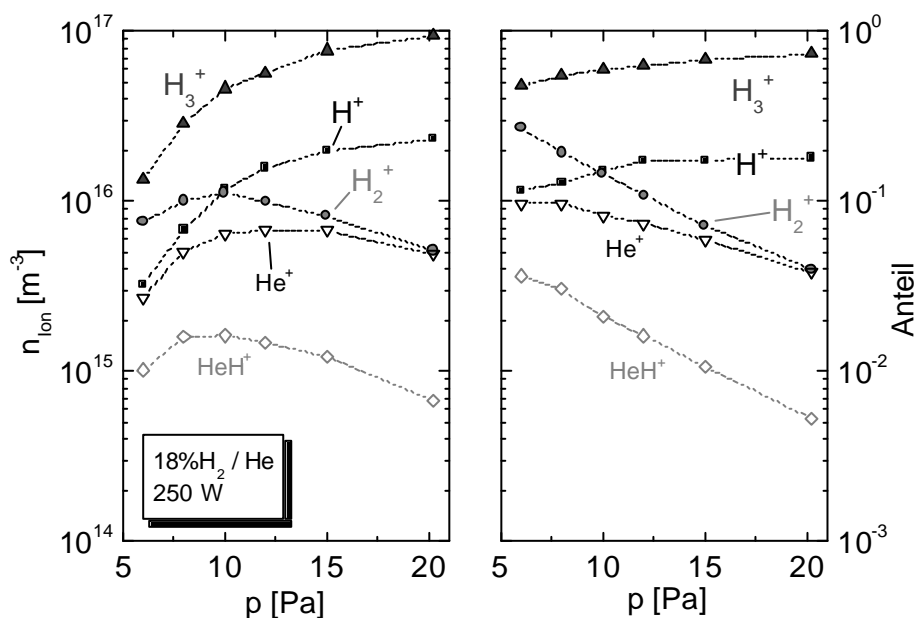
**Abbildung 4.22:** Ionenenergiespektren typischer Plasmen: 100%  $H_2$  (oben), 10%  $H_2/He$  (Mitte) und 100%  $He$  (unten).

#### 4.5.1 Zusammensetzung der Ionen in Plasmen mit Wasserstoff

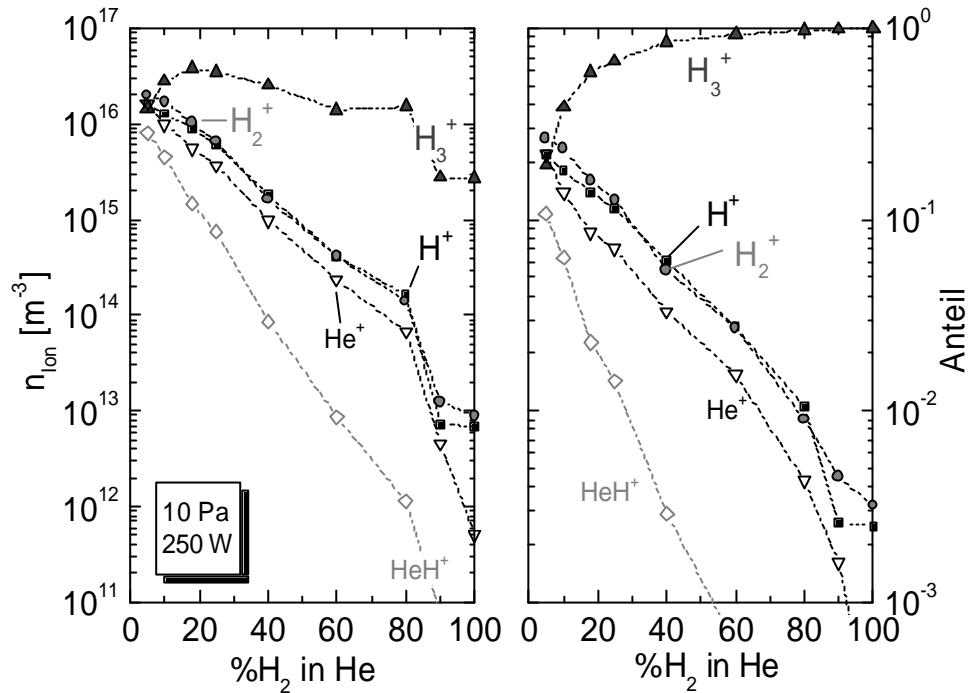
In diesem Abschnitt wird speziell auf die Ionenzusammensetzung in Wasserstoff-Helium-Mischplasmen eingegangen, da die chemische Erosion mit einer solchen Gasmischung untersucht wird. Für künftige Änderungen der äußeren Parameter der Erosionsplasmen, um z.B. das Verhältnis Neutral- zu Ionenfluss zu variieren, wird in diesem Kapitel eine Reihe verschiedener Plasmen untersucht. Variiert wurden die Parameter Druck, Eingangsleistung und Gaszusammensetzung um Abhängigkeiten der Ionenzusammensetzung von Schwerteilchenstößen, der Elektronendichte bzw. Ionendichte und dem Molekülanteil zu bestimmen. Abbildung 4.23 zeigt die Druckvariation einer Gasmischung von 18%  $H_2$  in  $He$ . Das dominierende Ion ist  $H_3^+$ , die Intensitäten von  $H^+$  und  $H_2^+$  sind aber nicht zu vernachlässigen. Mit steigendem Druck nimmt sowohl die Absolutdichte, als auch der Anteil von  $H_3^+$  zu. Gebildet wird das Ion durch Schwerteilchenstoß mit hohem Wirkungsquerschnitt



zwischen  $\text{H}_2^+$  und  $\text{H}_2$ :  $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ . Entsprechend sinken die Dichte und der Anteil von  $\text{H}_2^+$  mit steigendem Druck.  $\text{H}^+$  verhält sich ähnlich wie  $\text{H}_3^+$ , da es neben der Ionisation atomaren Wasserstoffs durch Elektronenstoß durch verschiedene Stoßprozesse von  $\text{H}_2^+$  gebildet wird. Die Dichte von  $\text{He}^+$  liegt in allen Fällen unter den Dichten der Wasserstoffionen und trägt maximal 10% zur gesamten Ionendichte bei (bei kleinen Drücken und hoher Heliumkonzentration). Ferner ist noch ein geringer Prozentsatz von Ionen der Masse 5 messbar, der mit steigendem Druck fällt. Dabei handelt es sich um  $\text{HeH}^+$  bzw.  $\text{H}_5^+$ . Letzteres wird aber hauptsächlich bei hohen Drücken ab einigen 100 Pa gebildet [Glosik03], so dass es sich hier im Wesentlichen um  $\text{HeH}^+$  handelt. Dies wird dadurch bestätigt, dass bei vergleichbaren Deuteriumplasmen bei der entsprechenden Masse (10 amu) kein Signal messbar ist. Die Dichten liegen einen Faktor 3 (6 Pa) bis 7 (20 Pa) unter den Dichten von  $\text{He}^+$ . Bei Erhöhung des Wasserstoffgehalts in Helium steigt der Anteil an  $\text{H}_3^+$  Ionen stark an (Abbildung 4.24) und ist ab etwa 80%  $\text{H}_2$  bei den gegebenen Bedingungen ( $p = 10$  Pa,  $P = 250$  W) größer 97%. Die Dichte steigt von 5% bis 20% Molekülanteil etwa einen Faktor 3 an und fällt bis 80% um den gleichen Faktor ab. Bei 90%  $\text{H}_2$  und 100%  $\text{H}_2$  war ein stabiles Plasma bedingt durch die geringe Leistungseinkopplung nur bedingt einstellbar, so dass die Messpunkte mit einer großen Unsicherheit behaftet sind. Bei 5%  $\text{H}_2$  tragen alle Ionensorten etwa zu gleichen Teilen zur gesamten Ionendichte bei. Die Dichte der Heliumionen liegt auch bei höheren Zumischungen stets weit unter der Dichte der Wasserstoffionen.

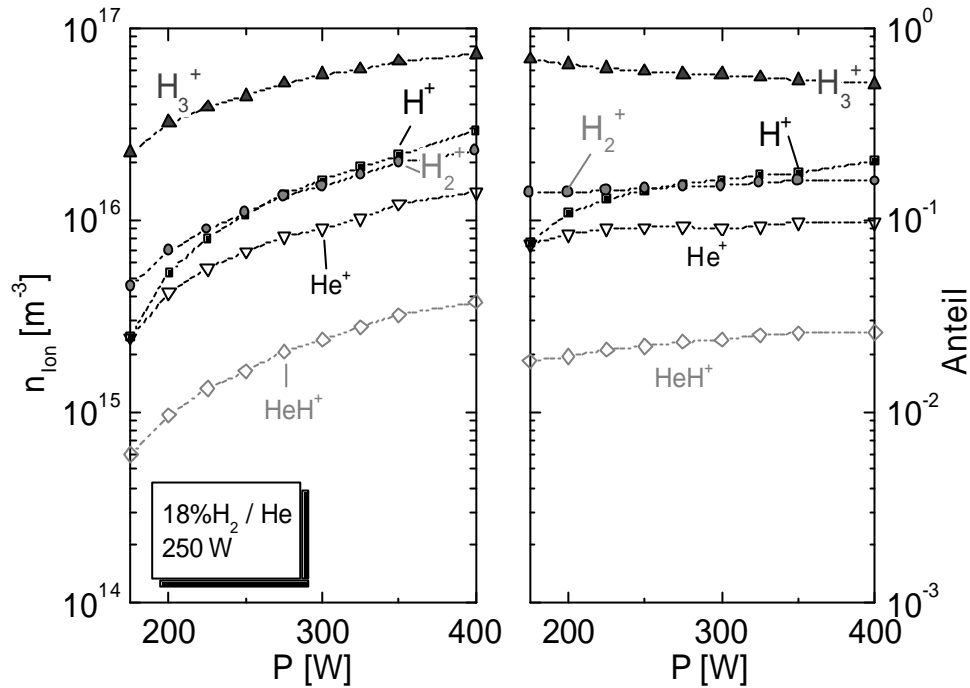


**Abbildung 4.23:** Druckvariation eines 18% $\text{H}_2$ /He-Plasmas. Links sind die Ionendichten und rechts der relative Anteil an der Gesamtionendichte aufgetragen.



**Abbildung 4.24:** Variation des Wasserstoffanteils in Helium. Links sind die Ionendichten und rechts der relative Anteil an der Gesamtionendichte aufgetragen.

Wird die Eingangsleistung erhöht (Abbildung 4.25), steigen die Ionendichten an. Der Anteil von H<sub>3</sub><sup>+</sup> sinkt zwischen 175 W und 400 W um 20%, H<sup>+</sup> steigt um 13% während H<sub>2</sub><sup>+</sup> und He<sup>+</sup> um etwa 2% steigen, also nahezu konstant sind. Mit der Leistung steigt proportional die Elektronendichte (Kapitel 4.2), wodurch der Beitrag der Elektronenstoßdissoziation von H<sub>3</sub><sup>+</sup> größer wird:  $\text{H}_3^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^+ + 2\text{H} + \text{e}^-$ . Eine Steigerung der H<sup>+</sup>-Dichte trägt durch Ladungsaustausch zur Bildung von H<sub>2</sub><sup>+</sup> bei:  $\text{H}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H}$ . HeH<sup>+</sup> liegt unabhängig von der Leistung einen Faktor 4 unter He<sup>+</sup>.



**Abbildung 4.25:** Leistungsvariation des eines 18% $\text{H}_2$ /He-Plasmas bei  $p = 10 \text{ Pa}$ . Links sind die Ionendichten und rechts der relative Anteil an der Gesamtionendichte aufgetragen.

Die Ionenzusammensetzung kann durch Variation des Druckes und der Gasmischung aktiv variiert werden. Druckänderungen beeinflussen im Wesentlichen das Verhältnis von  $\text{H}^+/\text{H}_2^+$ , während die Steigerung des  $\text{H}_2$ -Anteils die  $\text{H}_3^+$ -Dichte steuert. Die Steigerung der Eingangsleistung erhöht hauptsächlich die Absolutdichten und das Verhältnis  $\text{H}^+/\text{H}_3^+$ .

$\text{He}^+$ -Ionen können im Hinblick auf die chemische Erosion vernachlässigt werden, da deren Anteil an der gesamten Ionendichte stets kleiner als 10% ist.  $\text{HeH}^+$  liegt noch etwa einen Faktor 4 darunter. Ionen in den Mischplasmen sind also hauptsächlich  $\text{H}_k^+$ .

#### 4.5.2 Plasmen zur Untersuchung der chemischen Erosion

Die für die Untersuchungen der chemischen Erosion relevanten Ionendichten und Ionenflüsse bei 20 Pa und 250 W für 10%  $\text{H}_2/\text{He}$ , 10%  $\text{D}_2/\text{He}$  und 5%  $\text{H}_2/5\% \text{D}_2/\text{He}$  (siehe dazu Kapitel 4.1 und Kapitel 5.2) sind in Abbildung 4.26 zusammengestellt. Bei der Mischung von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  zeigt  $\text{H}^+$  den höchsten Fluss,  $\text{D}_3^+$  den kleinsten.

Um die Flüsse vergleichen zu können, betrachtet man am besten das jeweilige Verhältnis der beiden am häufigsten vertretenen Ionensorten  $\text{X}^+/\text{X}_3^+$ , welches für Wasserstoff 0.9 und für Deuterium 2.7 beträgt. Im Falle der Mischung von Wasserstoff und Deuterium steht  $\text{X}^+$  für  $\text{H}^+$  und  $\text{D}^+$  während  $\text{X}_3^+$  für die Summe aus  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{D}^+$ ,  $\text{HD}_2^+$  und  $\text{D}_3^+$  steht. Bis auf Masse 1 ( $\text{H}^+$ ) sind alle anderen atomaren Massenzahlen mit mehreren Ionensorten belegt. Um den Anteil von  $\text{D}^+$  bestimmen zu können, wird der Anteil von  $\text{H}_2^+$  vom Wert bei Masse 2 abgezogen, der aus dem Verhältnis  $\text{H}^+/\text{H}_2^+$  des Wasserstoffplasmas abgeschätzt wird. Der Ionenfluss für

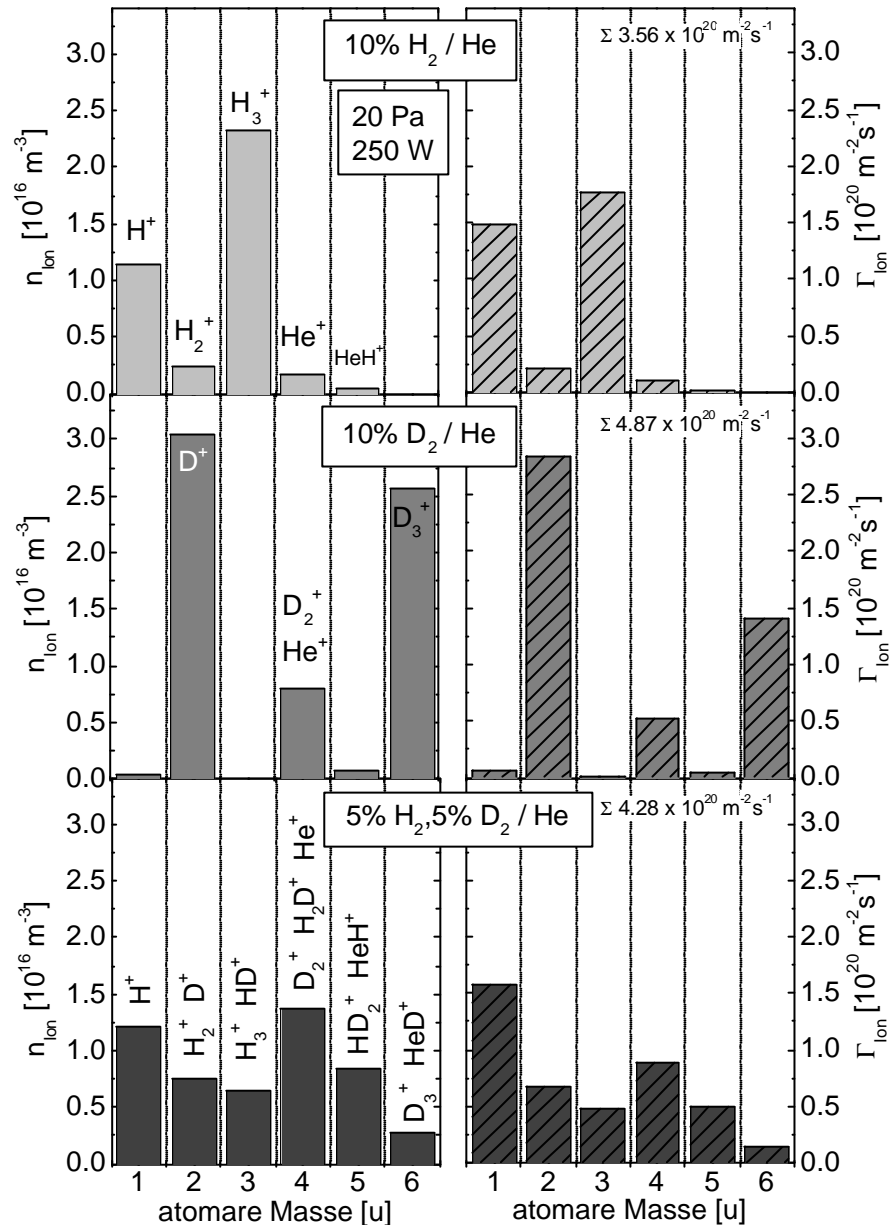
$D^+ + H^+$  ergibt somit  $2.03 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .  $X_3^+$  ergibt sich aus der Summation der Massen 3 bis 6, wobei bei Masse 4  $D_2^+$  und  $He^+$  mit einem Faktor 0.5 berücksichtigt werden.  $HD^+$  bei Masse 3 wird hierbei vernachlässigt. Man erhält für  $X_3^+$  einen Fluss von  $1.57 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  wodurch sich  $X^+/X_3^+$  zu 1.3 ergibt, was zwischen den Werten von Wasserstoff und Deuterium liegt. Dies bedeutet, dass bei vergleichbaren Gesamtionenflüssen ein deutlicher Isotopeneffekt zwischen Wasserstoff, der Mischung und Deuterium zu erwarten ist, weil die mittlere Energie pro Atom steigt ( $E_{\text{Ion}}$  ist für alle Spezies gleich) und damit die Erosion durch chemische Zerstäubung erhöht wird.

In Tabelle 4.3 sind die gemessenen Ionenflüsse zusammengestellt. Gemessen wurden (ohne zusätzliche Vorspannung) Ionenenergien von etwa 15 eV, was dem Randschichtpotential entspricht. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem in [Paulin00] aus Langmuir-Sondenmessungen erhaltenen Wert überein. Die Beschleunigung der Ionen in der Randschicht erfolgt stoßfrei, d.h. die Flüsse können nach (29) einfach über die Wurzel der Masse auf andere Ionenenergien skaliert werden. Die Ionendichte bleibt gleich. Das Verhältnis R von Ionenfluss zu neutralem atomarem Wasserstofffluss ist für die drei untersuchten Mischungen etwa gleich groß und beträgt bei einer Ionenenergie von 15 eV:  $R \approx 220$  (5 eV:  $R \approx 380$ , 30 eV:  $R \approx 155$ ). R vergrößert sich im Falle reiner Wasserstoffplasmen auf  $R \approx 1200$  (15 eV) bzw.  $R \approx 800$  (30 eV) und bei reinen Deuteriumplasmen auf  $R \approx 1400$  (15 eV) bzw.  $R \approx 1000$  (30 eV). Das bedeutet, dass sich die Erosionsausbeute durch chemische Zerstäubung aufgrund des Mehrangebotes von atomarem Wasserstoff pro einfallendes Ion erhöhen sollte [Hopf03]. Untersuchungen dazu werden in Kapitel 5.6 vorgestellt.

Die gemessenen Ionenflüsse stimmen gut mit den aus der ambipolaren Diffusion nach Gleichung (25) errechneten Flüssen überein: 10%  $H_2/He$ : gemessen:  $3.6 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , errechnet:  $1.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Berücksichtigt man die gemessene Ionenzusammensetzung, wird die Differenz noch kleiner, der berechnete Fluss ergibt sich zu  $2.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Plasma (in Helium)	$\Gamma_{\text{Ion}}$ <b>5 eV</b> [ $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	$\Gamma_{\text{Ion}}$ <b>15 eV</b> [ $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	$\Gamma_{\text{Ion}}$ <b>30 eV</b> [ $10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]
20 Pa 250 W			
10% $H_2/He$	2.06	3.56	5.04
5% $H_2/D_2/He$	2.47	4.28	6.05
10% $D_2He$	2.81	4.87	6.88
100% $H_2$ , 450 W		0.82	( $E_{\text{Ion}}=10.3 \text{ eV}$ )
100% $D_2$ , 450 W		1.62	( $E_{\text{Ion}}=8.5 \text{ eV}$ )

**Tabelle 4.3:** Ionenflüsse für verschiedene Ionenenergien.



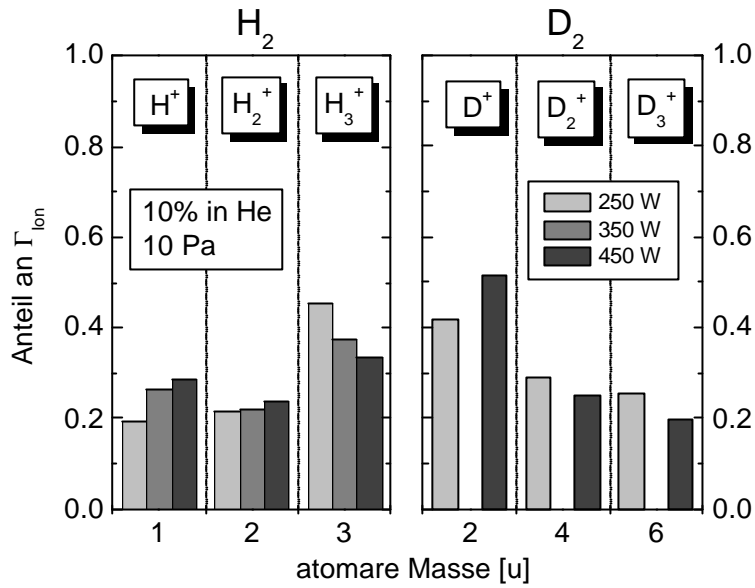
**Abbildung 4.26:** Ionendichten (links) und das Verhältnis des Ionenflusses zum Fluss atomaren Wasserstoffs (rechts) für 10%H<sub>2</sub>/He (oben), 10%D<sub>2</sub>/He (Mitte) und 5%H<sub>2</sub>/5%D<sub>2</sub>/He (unten).

### 4.5.3 Vergleich der Ionenflüsse von Wasserstoff und Deuterium

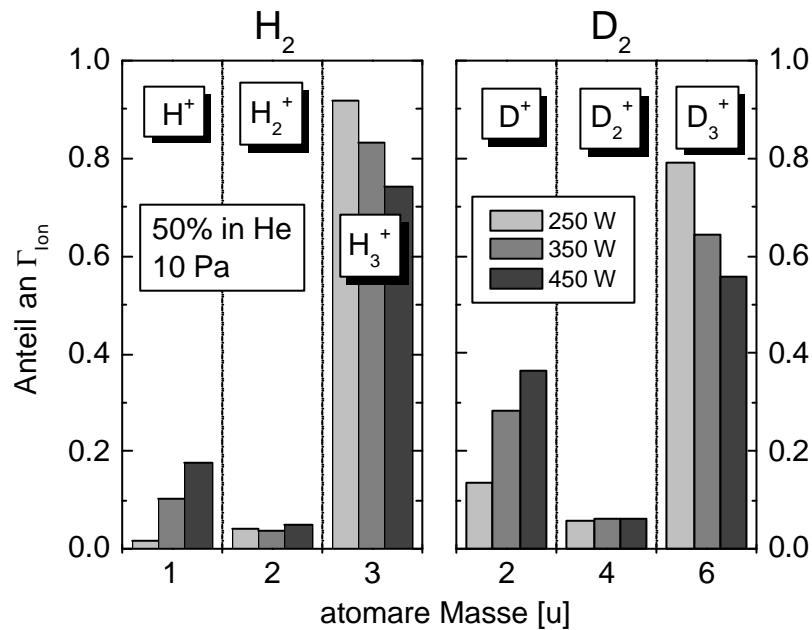
Durch den Vergleich von Wasserstoff- und Deuteriumplasmen bei jeweils gleichen äußeren Parametern werden in diesem Abschnitt Isotopeneffekte bei der Zusammensetzung der Ionen untersucht. Dazu werden die Anteile der nach (29) bestimmten Ionenflüsse am gesamten Ionenfluss verglichen. Um Änderungen der Ionenzusammensetzung bei Variation der Plasmaparameter und damit der auf die Probe treffenden Gesamtflüsse bestimmen zu können, wurden Mischungs-, Leistungs- und Druckvariationen durchgeführt.

Die Anteile der Ionenflüsse bei 10% Wasserstoff in Helium bei  $p = 10$  Pa (Abbildung 4.27) sind für  $H^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  ähnlich groß.  $H_2^+$  ändert sich mit der Leistung nur geringfügig, liegt zwischen 250 W und 450 W bei 22%. Im gleichen Leistungsbereich steigt der Anteil von  $H^+$  von 20% auf 29%, während  $H_3^+$  von 45% auf 33% sinkt. Im Unterschied zu Wasserstoff wird bei Deuterium mehr  $D^+$  und weniger  $D_3^+$  gebildet, das Verhältnis kehrt sich also um. Über die Leistung zeigen sich die gleichen Tendenzen wie bei Wasserstoff.  $D^+$  steigt von 42% auf 52% zwischen 250 W und 450 W, während  $D_3^+$  von 26% auf 19% fällt. Der Anteil von  $D_2^+$  markiert dessen obere Grenze, da das Signal nicht von dem von  $He^+$  unterschieden werden kann, weil beide Ionen die Masse 4 u besitzen. Zieht man zum Vergleich das  $H_2^+$ -Signal unter der Annahme gleicher Anteile heran, so ergibt sich ein maximaler Beitrag des  $He^+$  zum Signal bei Masse 4 u von 30%. Die Summe der Anteile ergibt nicht zwangsläufig 1, da hier über alle Ionen summiert wird, aber lediglich die häufigsten Wasserstoffionen  $H^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  bzw. die äquivalenten für Deuterium dargestellt sind.

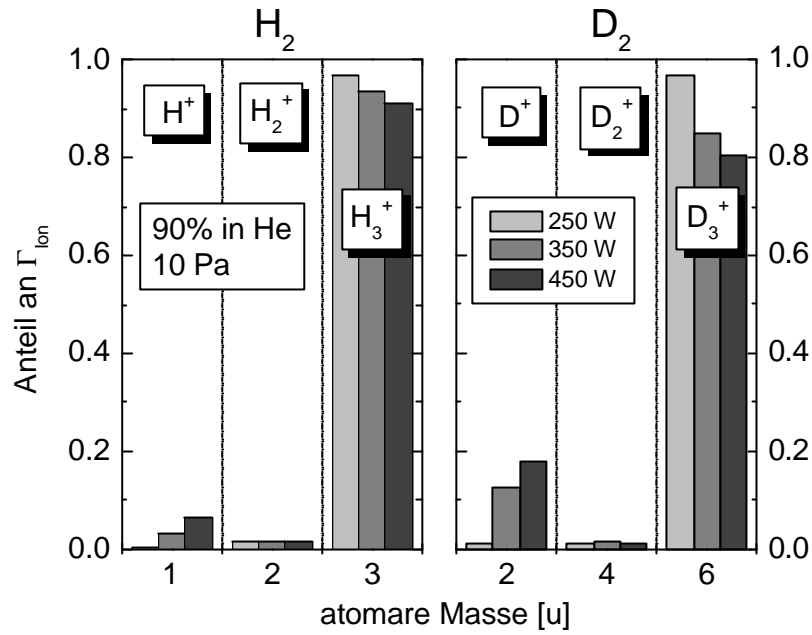
Bei 50%  $H_2(D_2)/He$  (Abbildung 4.28) steigt der Beitrag von  $H_3^+$  ( $D_3^+$ ) deutlich an.  $H^+$  steigt mit der Leistung von 2% auf 18% ( $D^+$ : 14% ÷ 37%),  $H_3^+$  fällt von 92% auf 74% ( $D_3^+$ : 79% ÷ 56%).  $H_2^+$  (4%) und  $D_2^+$  (6%) ändert sich nicht. Auch hier wird bei Deuterium mehr  $D^+$  gebildet als bei Wasserstoff  $H^+$  wobei gleichzeitig im Vergleich weniger  $D_3^+$  gemessen wird. Zwischen 90%  $D_2/He$  (Abbildung 4.29) und 100%  $D_2$  (Abbildung 4.30) ist kein Unterschied der Anteile mehr festzustellen. Eine Beimischung von 10% He hat also keinen Einfluss auf die Ionenzusammensetzung eines Wasserstoffplasmas. Auch die Elektronendichte und somit die Ionendichte ändert sich nicht. Der Isotopeneffekt verschwindet bei einer Leistung von 250 W. 97% des Ionenflusses wird von  $H_3^+$  bzw.  $D_3^+$  getragen. Dieser Anteil verringert sich bei steigender Leistung für Deuterium (80% bei 450 W) mehr als für Wasserstoff (91% bei 450 W).  $H^+$  wächst auf 7%,  $D^+$  auf 18%.



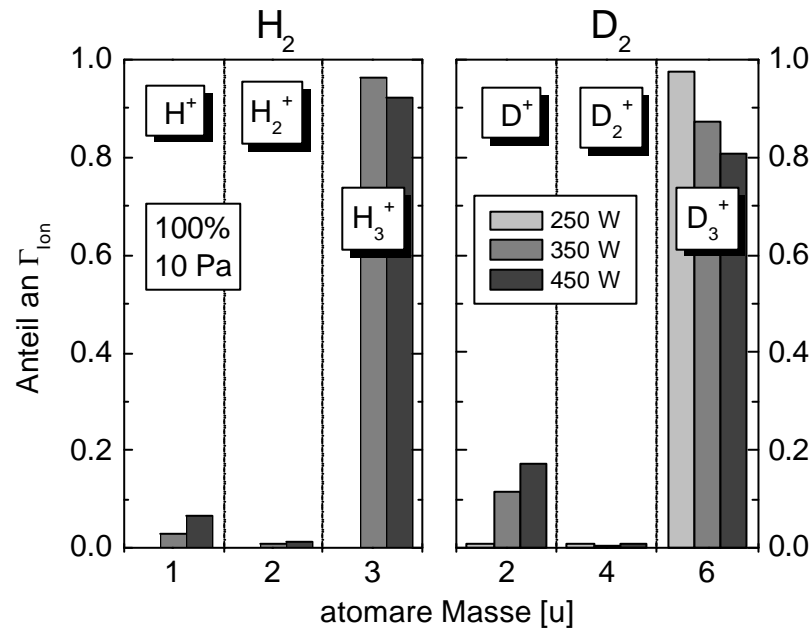
**Abbildung 4.27:** Vergleich der Anteile der Ionenflüsse von Wasserstoffionen (links) und Deuteriumionen (rechts) am Gesamtionenfluss bei einer Leistungsvariation eines 10% $H_2(D_2)/He$ -Plasmas.



**Abbildung 4.28:** Vergleich der Anteile der Ionenflüsse von Wasserstoffionen (links) und Deuteriumionen (rechts) am Gesamtionenfluss bei einer Leistungsvariation eines 50% $H_2(D_2)/He$ -Plasmas.



**Abbildung 4.29:** Vergleich der Anteile der Ionenflüsse von Wasserstoffionen (links) und Deuteriumionen (rechts) am Gesamtionenfluss bei einer Leistungsvariation eines 90% $\text{H}_2(\text{D}_2)/\text{He}$ -Plasmas.



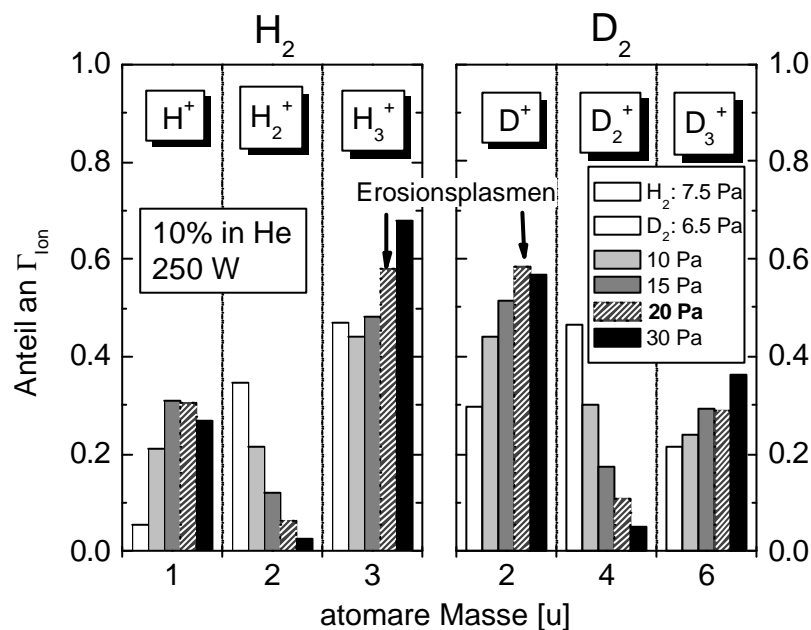
**Abbildung 4.30:** Vergleich der Anteile der Ionenflüsse von Wasserstoffionen (links) und Deuteriumionen (rechts) am Gesamtionenfluss bei einer Leistungsvariation eines 100% $\text{H}_2(\text{D}_2)$ -Plasmas.

Eine Druckvariation wurde für das 10%  $\text{H}_2/\text{He}$ -Plasma bei  $P_{\text{Eingang}} = 250 \text{ W}$  durchgeführt (Abbildung 4.31). Der untersuchte Bereich reicht vom kleinsten Druck, bei dem stabiler Plasmabetrieb möglich ist ( $\text{H}_2/\text{He}$ : 7.5 Pa,  $\text{D}_2/\text{He}$ : 6.5 Pa) bis 30 Pa. Es zeigt sich für Wasserstoff, dass in allen Fällen  $\text{H}_3^+$  den größten Anteil am Ionenfluss stellt. Dessen Anteil

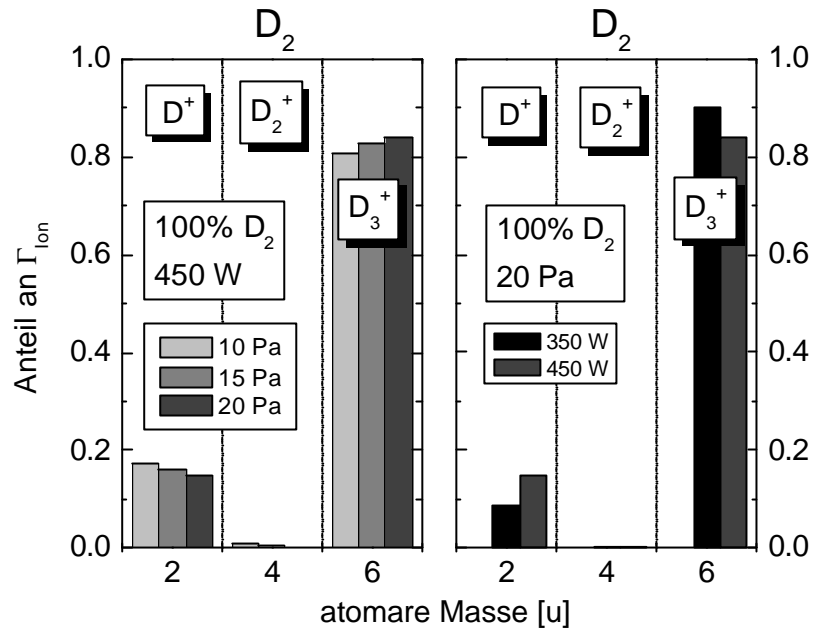


fällt von 7.5 Pa zu 10 Pa leicht von 47% auf 44% und steigt bis 30 Pa kontinuierlich auf 68%. Umgekehrt zeigt  $H^+$  bei 15 Pa einen steilen Anstieg zwischen 7.5 Pa (6%) bis zum Maximum bei 15 Pa (31%) und verringert sich bis 30 Pa leicht auf 27%.  $H_2^+$  fällt im gesamten Druckbereich streng monoton von 35% auf 3%.  $D_2^+$  zeigt das gleiche Verhalten und fällt von 46% auf 5%. Bei 6.5 Pa stellt  $D_2^+$  den größten Anteil am Ionenfluss. Zu beachten ist hier wieder die Überschätzung des Anteils durch  $He^+$  bei der gleichen Masse, so dass die Anteile etwa gleich groß sein dürften. Bei Drücken größer 10 Pa dominiert  $D^+$  (44%). Das bei  $H^+$  beobachtete Maximum zeigt sich auch hier, ist jedoch zu 20 Pa (58%) verschoben.  $D_3^+$  steigt kontinuierlich von 22% auf 36%.

Aufgrund der schlechten Leistungseinkopplung bei Wasserstoff konnte eine Druckvariation nur bei reinem Deuterium durchgeführt werden (Abbildung 4.32 links). Dabei zeigt sich nur eine geringe Änderung der Ionendichten mit dem Druck.  $D^+$  fällt zwischen 10 Pa und 20 Pa von 17% auf 15%, während  $D_3^+$  von 81% auf 84% steigt. Keine Rolle spielt dagegen  $D_2^+$ , dessen Anteil jeweils kleiner 1% ist. Die Leistungsänderung bei 20 Pa (Abbildung 4.32 rechts) zeigt die gleichen Tendenzen wie die bei 10 Pa: Der Anteil von  $D^+$  steigt mit steigender Leistung, während der Anteil von  $D_3^+$  abfällt.



**Abbildung 4.31:** Vergleich der Anteile der Ionenflüsse von Wasserstoffionen (links) und Deuteriumionen (rechts) am Gesamtionenfluss bei einer Druckvariation eines 10% $H_2(D_2)$ /He-Plasmas.



**Abbildung 4.32:** Anteile der Ionenflüsse von Deuteriumionen am Gesamtionenfluss bei einer Druckvariation (links) und einer Leistungsvariation bei (rechts) eines 100% $\text{D}_2$ -Plasmas.

## 5. Ergebnisse und Diskussion – Chemische Erosion

### 5.1 Zeitauflösung der chemischen Erosion

Eine zeitaufgelöste Darstellung der Erosionsausbeute wird benötigt, da bei dotierten Kohlenstoffmaterialien die Erosionsausbeute mit steigender Fluenz sinken sollte. Die Konzentration von weniger reaktiven Carbiden an der Oberfläche nimmt durch Erosion des umgebenden Kohlenstoffs zu. Zusätzlich kann die Aktivierungsenergie für die Wasserstofffreigabe durch die Dopanten verringert werden, so dass der Kreislauf der chemischen Erosion unterbrochen wird. Die *Fluenz* ist dabei die absolute Zahl von reaktiven Teilchen  $X$  welche die Oberfläche treffen. Berechnet wird sie aus dem Teilchenfluss  $\Gamma_X$  der Spezies  $X$  multipliziert mit der Zeit  $t$ :

$$Fluenz(X) = \Gamma_X \cdot t \text{ und } Fluenz = \sum_{i=X,Y,\dots} \Gamma_i \cdot t \quad (66)$$

Je nach Betrachtungsweise ist dabei über verschiedene Spezies zu summieren. Die Änderung der Ausbeute mit der Fluenz kann nun zeitaufgelöst mit Hilfe der OES und Gewichtsverlustmessungen bestimmt werden.

Auf die Probe treffende Flüsse werden als zeitlich konstant angenommen, so dass für den Zeitverlauf nur der Kohlenstofffluss betrachtet werden muss. Da die chemische Erosion durch das Ablösen von Kohlenwasserstoffgruppen erfolgt, wird im Folgenden angenommen, dass sich der Fluss von Kohlenstoff im Wesentlichen aus dem Fluss von  $CH_4$  und  $C_2H_2$  zusammensetzt:

$$\Gamma_C = \Gamma_{CH_4} + 2 \cdot \Gamma_{C_2H_2} \quad (67)$$

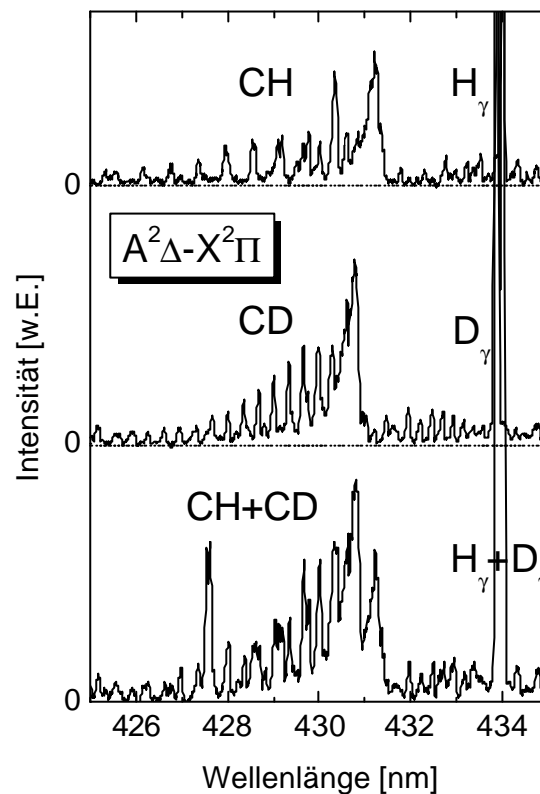
Dabei wird für die Flüsse angenommen:

$$\Gamma_{CH_4} = \frac{1}{4} n_{CH_4} v_{CH_4} \text{ bzw. } \Gamma_{C_2H_2} = \frac{1}{4} n_{C_2H_2} v_{C_2H_2} \quad (68)$$

wobei  $n_X$  die Dichte und  $v_X$  die Geschwindigkeit des Teilchens  $X$  bedeutet. Die Geschwindigkeit ist dabei indirekt proportional zur Wurzel der Masse des Teilchens. Setzt man nun (68) in (67) ein, erhält man:

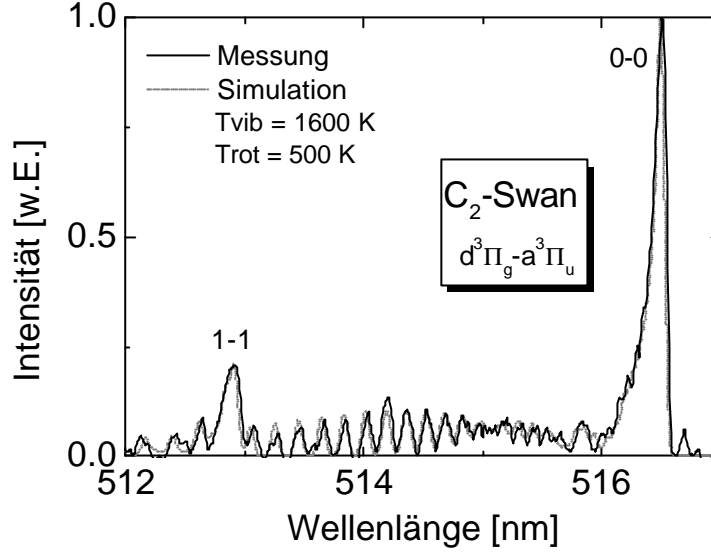
$$\Gamma_C = n_{CH_4} \frac{v_{CH_4}}{4} + 2 \cdot n_{C_2H_2} \frac{v_{C_2H_2}}{4} = n_{CH_4} \frac{v_{CH_4}}{4} \cdot \left( 1 + 2 \cdot \frac{n_{C_2H_2} v_{C_2H_2}}{n_{CH_4} v_{CH_4}} \right) \quad (69)$$

Die Dichten der Kohlenwasserstoffe werden mit Hilfe der OES aus der Strahlung des CH-Moleküls ( $A^2\Delta-X^2\Pi$ ) und des  $C_2$ -Moleküls ( $d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ ) bestimmt. Nach [Behringer90], [Meir04] ist die Strahlung des CH-Moleküls proportional zur  $CH_4$ -Dichte und die Strahlung des  $C_2$ -Moleküls proportional zur Dichte von  $C_2H_Y$ . In Abbildung 5.1 sind die Spektren der untersuchten CH- und CD-Bande sowie die Überlagerung beider Banden, die bei einem Wasserstoff- Deuterium-Mischplasma entsteht, dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die einzelnen Rotationslinien des CD-Moleküls aufgrund der höheren Masse des Deuteriums im Vergleich zum CH-Spektrum dichter zusammenliegen, da sich die Rotationskonstante ändert.



**Abbildung 5.1:** Spektrum der CH-Gerö-Bande für ein Wasserstoffplasma (oben), ein Deuteriumplasma (mitte) und ein Wasserstoff-Deuterium-Mischplasma (unten) auf einer Grafitprobe.

Die Strahldichte der Banden erhält man aus der Höhe des Bandenkopfes und einer so genannten äquivalenten Weite, die aus einer Simulation der Bande erhalten wird. Die Simulation wird unter Variation der Vibrations- und Rotationstemperatur an das gemessene Spektrum angepasst und liefert einen Faktor, mit dem die Intensität des Bandenkopfes multipliziert werden muss, um die Strahlung der gesamten Bande zu erhalten. Abbildung 5.2 zeigt ein typisches Spektrum der  $C_2$ -Swan-Bande aus einer Messung und einer Simulation.



**Abbildung 5.2:** Spektrum der  $C_2$ -Swan-Bande für ein Deuteriumplasma auf einer Grafitprobe gemessen und simuliert.

Die Strahlung der Moleküle kann nun über ein einfaches Korona gleichgewicht mit der Dichte bilanziert werden:

$$\dot{N}_{CH} = n_{CH_4} n_e X_{CH}^{CH_4} \text{ und } \dot{N}_{C_2} = n_{C_2H_y} n_e X_{C_2}^{C_2H_y} \quad (70)$$

Hierbei wird in erster Näherung nur die dissoziative Anregung aus dem Molekül berücksichtigt. Ein möglicher Beitrag der  $C_2H_y$  zur Strahlung von CH wird für die folgenden Betrachtungen vernachlässigt.  $CH_y$  kann dagegen nicht zur  $C_2$ -Strahlung beitragen.

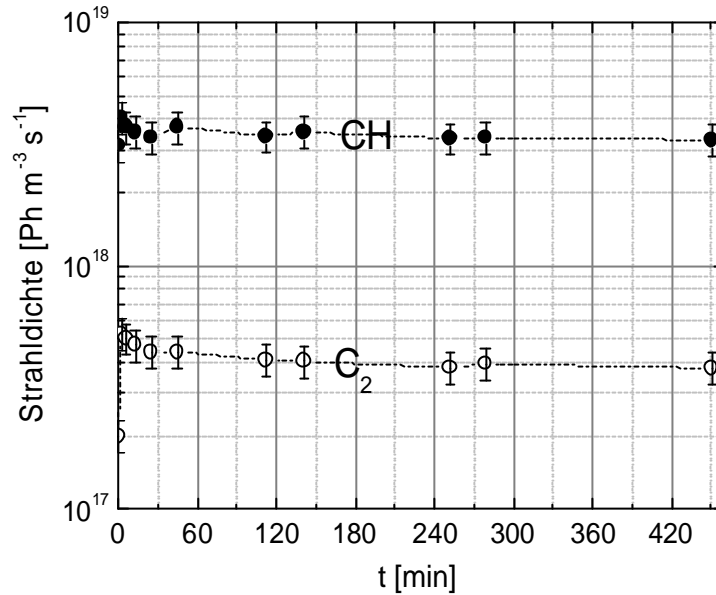
Setzt man nun (70) in (69) ein, erhält man:

$$\Gamma_C(t) = A \cdot \dot{N}_{CH}(t) \cdot \left( 1 + 2 \cdot B \cdot \frac{\dot{N}_{C_2}(t)}{\dot{N}_{CH}(t)} \right) \quad (71)$$

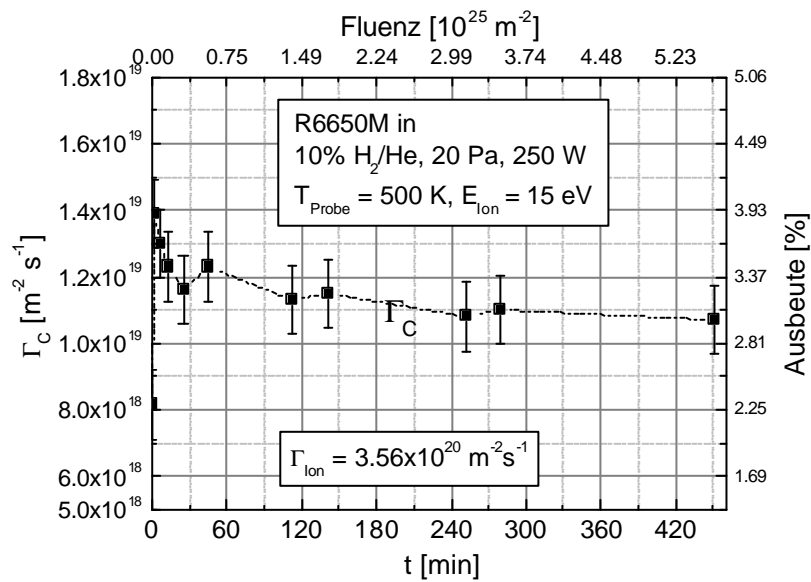
$$\text{mit } B = \frac{X_{CH}^{CH_4}}{X_{C_2}^{C_2H_y}} \sqrt{\frac{m_{CH_4}}{m_{C_2H_y}}} \quad (72)$$

Über den Faktor  $A$  wird der Zeitverlauf des Kohlenstoffflusses an die zugehörige Gewichtsverlustmessung durch Mittelwertbildung angepasst. Für den Faktor  $B$  ergibt sich in diesem Modell nach (72) für ein typisches Wasserstoffplasma bei einer Elektronentemperatur von 3 eV ein Wert von 3.14 (verwendete Ratenkoeffizienten siehe Anhang 2). In Abbildung 5.3 ist das Zeitverhalten der Strahlung der CH-Bande und der  $C_2$ -Bande am Beispiel einer Grafitprobe in einem Wasserstoffplasma dargestellt, aus der sich mit (71) der

Kohlenstofffluss zeitaufgelöst berechnen lässt. Mit Hilfe von (66) kann daraus die Änderung der Erosionsausbeute mit der Fluenz berechnet werden, was in Abbildung 5.4 dargestellt ist. Die Ausbeute ist bei reinem Kohlenstoff im Rahmen des Fehlers unabhängig von der Fluenz, nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.



**Abbildung 5.3:** Zeitverlauf der CH- und der C<sub>2</sub>-Bande für ein Wasserstoffplasma auf einer Grafitprobe.



**Abbildung 5.4:** Kohlenstofffluss von einer Grafitprobe in einem Wasserstoffplasma aufgetragen über der Zeit sowie daraus berechnet die Ausbeute über der Fluenz.

### 5.1.1 Anregungsmechanismen

Der angeregte Zustand der untersuchten Moleküle kann auch durch andere Anregungsmechanismen besetzt werden. Wird statt der dissoziativen Anregung die direkte Anregung aus dem Molekül verwendet, lautet das Koronagleichgewicht:

$$\dot{N}_{CH} = n_{CH} n_e X_{CH}^{CH} \text{ und } \dot{N}_{C_2} = n_{C_2} n_e X_{C_2}^{C_2} \quad (73)$$

In diesem Fall müssen die Dichten der Radikale bekannt sein, welche aber mit den vorhandenen experimentellen Möglichkeiten nicht zugänglich sind. Um die Dichten von CH mit CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub> mit C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> zu korrelieren wurden in [Meir04] Rechnungen mit dem Teilchenbilanzmodell MEDICUS durchgeführt. Für die Dichten gilt die Annahme:

$$n_{CH} = Dk_{CH}^{CH_4} n_{CH_4} \text{ bzw. } n_{C_2} = Dk_{C_2}^{C_2H_y} n_{C_2H_y} \quad (74)$$

wobei  $Dk_b^a$  die Dissoziationskette von a nach b repräsentiert, also den Anteil der Dichte von b der durch Dissoziation aus a entsteht. Für die gewählten Bedingungen können die Werte der Dissoziationsketten aus Messungen an einem ECR-Plasma [Fantz03] (wenig Methan in Helium) abgeschätzt werden:

$$Dk_{CH}^{CH_4} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ und } Dk_{C_2}^{C_2H_y} \approx 10^{-3} \quad (75)$$

Setzt man das entsprechende Koronagleichgewicht in (68) ein, erhält man wieder eine Gleichung der Form (70). Die Konstante B lautet für diesen Fall:

$$B^* = \frac{X_{CH}^{CH}}{X_{C_2}^{C_2}} \frac{Dk_{CH}^{CH_4}}{Dk_{C_2}^{C_2H_y}} \sqrt{\frac{m_{CH_4}}{m_{C_2H_y}}} \quad (76)$$

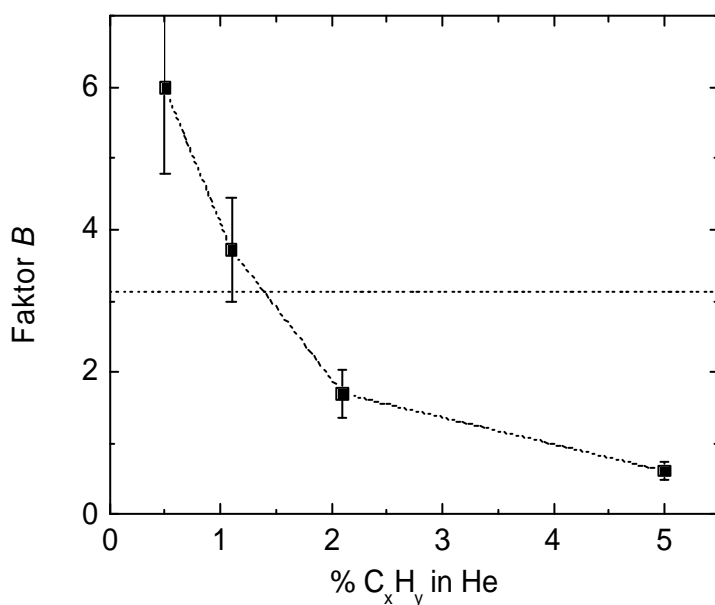
Setzt man die entsprechenden Werte und Ratenkoeffizienten ein, erhält man für  $B^*$  einen Wert von 0.055. Berücksichtigt man beide Anregungen, erhält man aus (68) wieder die Form von (70) mit einer neuen Konstante  $B^{**}$  mit:

$$B^{**} = \frac{X_{CH}^{CH_4}}{X_{C_2}^{C_2}} \frac{\left(1 + Dk_{CH}^{CH_4} \frac{X_{CH}^{CH}}{X_{CH}^{CH_4}}\right)}{Dk_{C_2}^{C_2H_y}} \sqrt{\frac{m_{CH_4}}{m_{C_2H_y}}} \quad (77)$$

Dieses  $B^{**}$  errechnet sich zu 0.12. Zusammenfassend erhält man drei verschiedene Werte für die Konstante  $B$ :

$B$	= 3.14	nur dissoziative Anregung
$B^*$	= 0.055	nur direkte Anregung
$B^{**}$	= 0.12	dissoziative und direkte Anregung

Die Frage, welcher Anregungsprozess relevant ist, d.h. welches  $B$  verwendet werden muss, kann experimentell überprüft werden. In [Fantz01] wurde der Verlauf der Ausbeuten aus der Spektroskopie an den Verlauf aus Gewichtsverlustmessungen angepasst, wobei sich für  $B$  ein Wert von 3 ergab. Ein anderer Zugang ergibt sich, wenn man die Form des Faktors  $B$  betrachtet. Diese ist für alle drei Fälle ein Verhältnis von Anregungsratenkoeffizienten für die Anregung von CH aus  $\text{CH}_4$  zur Anregung von  $\text{C}_2$  aus  $\text{C}_2\text{H}_y$ . Über ein Koronagleichgewicht sind diese Anregungsratenkoeffizienten mit der Strahlung verknüpft. Zur Überprüfung wurden Heliumplasmen mit verschiedenen Beimischungen von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  spektroskopisch untersucht.  $\text{C}_2\text{H}_4$  ist für diese Bedingungen das dominierende Erosionsprodukt (ca. 75%) der  $\text{C}_2$ -Gruppe, wie aus Messungen mit dem Massenspektrometer bekannt ist (siehe Kapitel 5.5.1) und wurde deswegen als Vertreter der  $\text{C}_2\text{H}_y$  gewählt. Den Faktor  $B$  erhält man aus dem Verhältnis der Strahlung der CH-Bande aus der  $\text{CH}_4$  Beimischung und der  $\text{C}_2$ -Bande aus der  $\text{C}_2\text{H}_4$  Beimischung multipliziert mit der Wurzel des Massenverhältnisses. Abbildung 5.5 zeigt den experimentell erhaltenen Wert für verschiedene Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit von  $B$  über den Kohlenwasserstoffanteil.



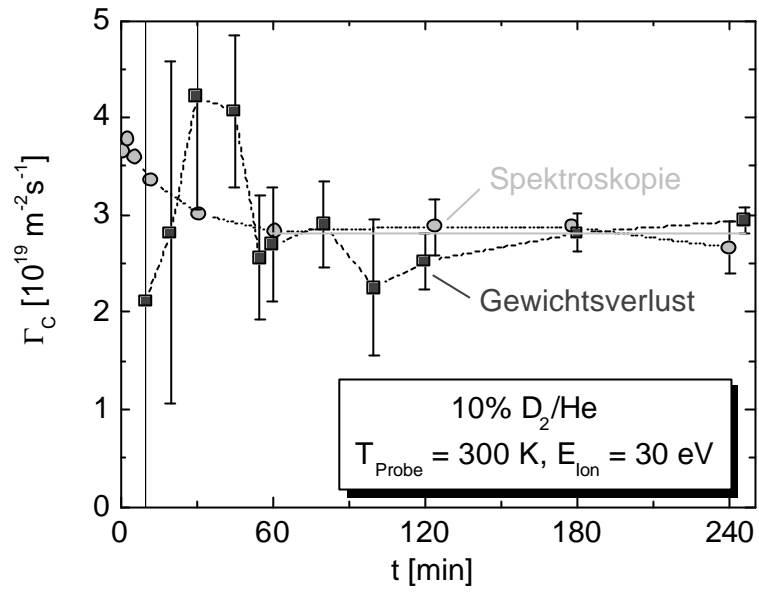
**Abbildung 5.5:** Faktor  $B$  aus dem Verhältnis der Strahlung von CH aus  $\text{CH}_4/\text{He}$ -Plasmen zur Strahlung von  $\text{C}_2$  aus  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{He}$ -Plasmen. Die gepunktete Linie gibt den theoretisch berechneten Wert aus der dissoziativen Anregung der Moleküle wieder.



Die Faktoren stimmen für einen Kohlenwasserstoffanteil von etwa einem Prozent pro Spezies überein. Ergebnisse aus der Massenspektroskopie (Kapitel 5.5) zeigen einen ähnlichen prozentualen Anteil der Kohlenwasserstoffe. Die wesentlich kleineren Werte für  $B$  aus direkter und kombinierter (dissoziativ und direkt) Anregung legen nahe, dass der dominante Anregungskanal der Moleküle bei 1%  $C_xH_y$ -Anteil die dissoziative Anregung aus den stabilen Spezies der jeweiligen Kohlenwasserstoffe ist. Für alle folgenden Auswertungen wird der Wert 3.14 für Wasserstoff verwendet. Für Deuterium errechnet sich  $B$  aufgrund der größeren Masse zu 3.29.

### 5.1.2 Vergleich von Spektroskopie und Gewichtsverlust

Der spektroskopisch erhaltene Zeitverlauf des Kohlenstoffflusses kann durch zeitaufgelöste Gewichtsverlustmessungen verifiziert werden. Dazu wurden frisch präparierte Grafitproben (siehe oben) für verschiedene Zeitspannen in ein 10%  $D_2/He$ -Plasma bei stets gleichen Bedingungen ( $p = 20$  Pa,  $P = 250$  W,  $E_{Ion} = 30$  eV,  $T_{Probe} = 300$  K) eingebracht und anschließend gewogen. Die Probe wurde gekühlt und eine Vorspannung angelegt, um in möglichst kurzer Zeit konstante Bedingungen zu erhalten. Da der absolute Fehler durch das Ein- und Ausbauen bei jeder Wägung der gleiche ist, wirkt er sich umso stärker auf den bestimmten Kohlenstofffluss aus, je kürzer die Probe im Plasma ist. Der Vergleich mit dem spektroskopisch ermittelten Verlauf ist in Abbildung 5.6 gezeigt. In beiden Fällen ergibt sich für  $t > 60$  min ein konstanter Fluss. In den ersten 60 min weicht der relative Verlauf ab. Während die Spektroskopie in dieser Zeit ein monotonen Abfallen des Flusses zeigt (der Fehler des ersten Messwertes ist groß, weil das Plasma zu diesem Zeitpunkt noch abgestimmt wurde), ergibt sich aus den Gewichtsverlustmessungen ein breites Maximum. Innerhalb der Messfehler stimmen die Verläufe jedoch überein. Wegen der großen Fehler der Gewichtsverlustmessungen bei kurzen Erosionszeiten gibt die Spektroskopie den zeitlichen Verlauf des Kohlenstoffflusses besser wieder.

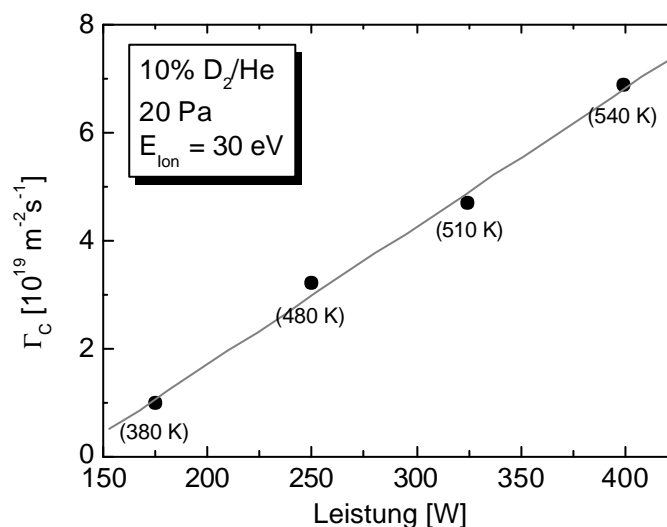


**Abbildung 5.6:** Vergleich des Kohlenstoffflusses aus Spektroskopie und Gewichtsverlust für ein 10% D<sub>2</sub>/He-Plasma bei 20 Pa und 250 W.

## 5.2 Chemische Erosion von Grafit durch Wasserstoff

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur chemischen Erosion von undotiertem Grafit durch Wasserstoffplasmen vorgestellt. Untersuchungen zum Isotopeneffekt von Wasserstoff und Deuterium und zur Parameterabhängigkeit der chemischen Erosion in [Paulin00] zeigen ein Ansteigen des Isotopeneffekts ( $Y_D > Y_H$ ) und der Erosionsausbeute mit steigender Substrattemperatur und Ionenenergie. Dabei verschwindet der Isotopeneffekt bei niedrigen Ionenenergien von einigen eV und einer Temperatur von 300 K. Vergleiche mit einem quantitativen semiempirischen Erosionsmodell [Roth99] zeigen eine qualitative Übereinstimmung der energieabhängigen Verläufe der Erosionsausbeuten bei Ionenenergien ab 15 eV. Die Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffekts zeigt allerdings erhebliche Abweichungen. Im Modell werden die Flüsse der schnellen Teilchen (Ionen) und langsamen Teilchen (H-, D-Atome) auf die Probe nicht getrennt, die chemische Zerstäubung wird nicht berücksichtigt. Zurzeit existiert aufgrund der komplexen Zusammenhänge im Plasma kein Modell, das die Erosion in einem Plasma beschreibt.

Die im Folgenden vorgestellten Messungen wurden in Wasserstoff-Helium-Plasmen mit einem gesamten Wasserstoffanteil von 10% bei einem Druck von 20 Pa und einer Leistung von 250 W auf Grafit (Feinkorngrafit R6650M) durchgeführt. Eine Variation der Leistung führt zu einem linearen Anstieg der Ionenflüsse (siehe Kapitel 4.5) und zu einem linearen Anstieg des neutralen Wasserstoffflusses. Daher wird eine lineare Abhängigkeit des Kohlenstoffflusses erwartet und am Beispiel eines Deuteriumplasmas auch festgestellt (Abbildung 5.6). Die Erhöhung der Leistung hat durch die Erhöhung der Gastemperatur eine Steigerung der Proben­temperatur zur Folge.



**Abbildung 5.6:** Kohlenstofffluss aus Gewichtsverlustmessungen bei einer Leistungsver­a­tion eines 10% D<sub>2</sub>/He-Plasmas bei floatender Proben­temperatur auf Grafit (R6710). In Klammern sind die gemessenen Temperaturen eingetragen.

Durch aktive Kühlung beträgt die Probentemperatur 300 K. Sich selbst überlassen, d.h. nur durch den Probenhalter mit der gekühlten Wand verbunden, erreicht die Probe eine Temperatur von ca. 500 K, ist also etwas kleiner als die Gastemperatur des Plasmas. Der Fehler bei der Temperaturbestimmung beträgt dabei  $\pm 50$  K, da die Temperatur nicht an der plasmaseitigen Oberfläche der Probe gemessen wird, sondern an der Kontaktstelle zwischen Probe und Probenhalter, um einen Einfluss des Plasmas auf die Temperaturmessung zu minimieren.

Um ein homogenes Plasma und damit homogene Teilchenflüsse über der Oberfläche zu erhalten, werden kleine Proben verwendet. Allerdings ist so nur ein kleiner Teil des Sichtstrahls der Spektroskopie über der Probe und der Einfluss des Plasmas auf die gemessenen Intensitäten von CH und C<sub>2</sub> größer. Vergleicht man eine Standardprobe in einem H<sub>2</sub>/He-Plasma bei  $E_{\text{Ion}} = 15$  eV und  $T = 500$  K ( $\Gamma_C = 8.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) mit einer Probe, die die ganze Fläche des Reaktors ausfüllt ( $\varnothing$  14 cm) zeigt sich, dass der Kohlenstofffluss insgesamt niedriger ist ( $\Gamma_{C,\text{gesamt}} = 5.0 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) und zum Rand hin abnimmt und so keine konstanten Bedingungen auf der Oberfläche mehr herrschen.

Zwischen den in dieser Arbeit verwendeten Grafiten R6650M und R6710 (Daten siehe Anhang 1) besteht für die Erosionsmessungen kein Unterschied. In Tabelle 5.1 sind gemessene Kohlenstoffflüsse beider Grafite für identische Plasmaparameter gegenübergestellt. Im Rahmen des Fehlers stimmen diese überein.

Grafit	$\Gamma_C [10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}]$
R6650M	$3.34 \pm 0.14$
R6710	$3.20 \pm 0.11$

**Tabelle 5.1:** Vergleich der Kohlenstoffflüsse von R6650M und R6710 aus Erosionsmessungen in 10% D<sub>2</sub>/He, 20 Pa, 250W,  $E_{\text{Ion}} = 30$  eV und  $T_{\text{Probe}} = 500$  K.

### 5.2.1 Wasserstoff und Deuterium auf Grafit

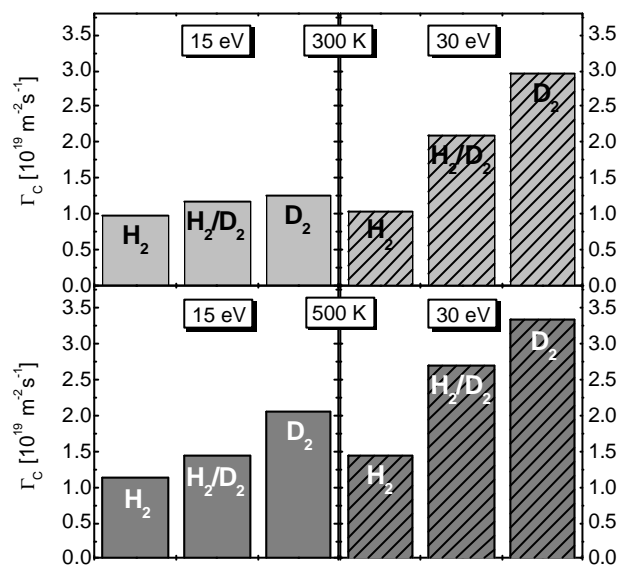
Zukünftige Fusionsplasmen enthalten immer eine Mischung aus Deuterium und Tritium, welche mit der Wand wechselwirkt. Der Einfluss auf die chemische Erosion wird hier durch eine Mischung aus Wasserstoff und Deuterium in Helium (5% H<sub>2</sub>, 5% D<sub>2</sub>, 90% He) auf Grafit simuliert. Da sich Wasserstoff und Deuterium im Hinblick auf die chemische Erosion im Wesentlichen durch die Masse unterscheiden [Roth99], wird erwartet, dass die resultierenden Ausbeuten zwischen den Ausbeuten des vergleichbaren Wasserstoff- und Deuteriumplasmas liegen. Um dies zu verifizieren, wurden 5% H<sub>2</sub>, 5% D<sub>2</sub>/He-Plasmen bei verschiedenen Substratparametern mit 10% H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)/He-Plasmen verglichen. Die Proben waren dem Plasma zwischen vier und acht Stunden ausgesetzt, um möglichst lange in der stabilen Erosionsphase zu verweilen.

In Abbildung 5.7 sind zunächst die gemessenen Kohlenstoffflüsse aus Gewichtsverlustmessungen für Ionenenergien von 15 eV und 30 eV und Probertemperaturen von 300 K und 500 K gegenübergestellt. Die Flüsse zeigen das erwartete Verhalten der Isotope. Das Deuteriumplasma zeigt bei allen Bedingungen den höchsten Fluss, das Wasserstoffplasma den geringsten und die Mischung liegt dazwischen. Wasserstoffplasmen zeigen dabei die geringste Variation des Flusses bei verschiedenen Parametern. Lediglich bei 500 K Probertemperatur steigt der Fluss zwischen 15 eV und 30 eV von  $1.12 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  einen Faktor 1.3 auf  $1.45 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , bei 300 K liegt der Anstieg innerhalb des Messfehlers.

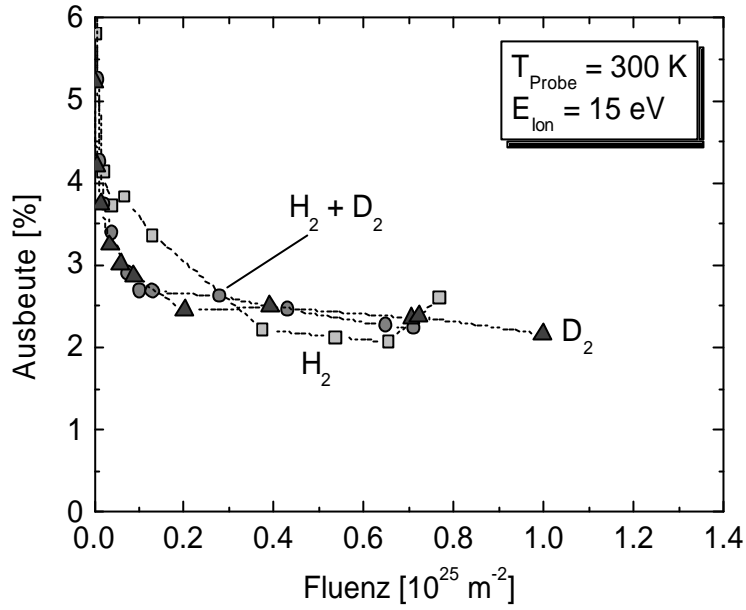
Deuteriumplasmen ergeben aufgrund der höheren D- und Ionenflüsse die höchsten Kohlenstoffflüsse; die 5%  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{D}_2/\text{He}$ -Plasmen geben das Mischungsverhältnis von 50%/50%  $\text{H}_2/\text{D}_2$  in  $\Gamma_C$  im Rahmen der Fehler gut wieder.  $\Gamma_C(\text{H}_2+\text{D}_2)$  liegt für die durchgeführten Parametervariationen jeweils nahe am Mittelwert von  $\Gamma_C(\text{H}_2)$  und  $\Gamma_C(\text{D}_2)$ . Da sich die gemessenen Ionenflüsse auf dieselbe Weise verhalten, kann davon ausgegangen werden, dass die Annahme der Mittelung zwischen H-Fluss und D-Fluss für die Mischung von Wasserstoff und Deuterium korrekt ist. Für beliebige Mischungen der Isotope können die Ionen- und Neutralteilchenflüsse also entsprechend dem Mischungsverhältnis skaliert werden. In den folgenden Abbildungen sind die (nach dem in Kapitel 5.1 vorgestellten Verfahren) berechneten fluenzabhängigen Ausbeuteverläufe für die obige Parametervariation gezeigt (Abb. 5.8 – Abb. 5.11). Bei der Bildung des Mittelwerts zur Anpassung an die Gewichtsverlustmessung wurde der zeitliche Abstand der Messpunkte berücksichtigt. Da in den ersten 30 min der Messung zur Untersuchung des Einbrennverhaltens besonders viele Stützstellen aufgenommen wurden, gehen diese Werte gemittelt als ein Punkt in die gesamte Mittelung ein. Die CH- und CD-Bande sind bei der Mischung getrennt und werden für den Zeitverlauf addiert. Alle Verläufe sind ab einer Fluenz von etwa  $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$  im Rahmen des Fehlers konstant. Die Verläufe der Mischung mit  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  liegen zwischen denen der  $\text{H}_2$ - und  $\text{D}_2$ -Plasmen. Aufgrund der unterschiedlichen Teilchenflüsse auf die Probe ist der Isotopeneffekt für die Ausbeuten kleiner als für die Kohlenstoffflüsse. Bei  $T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$  und  $E_{\text{Ion}} = 15 \text{ eV}$  verschwindet er gänzlich. Die Erosion ist stark vom Ionenfluss abhängig, was nach [Hopf03] für gleichzeitigen Beschuss von Ionen und atomarem Wasserstoff auch erwartet wird. Bis zu einer Fluenz von etwa  $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$  zeigen alle Messreihen ein deutliches Einbrennverhalten. Bis zu diesem Punkt nehmen die Erosionsausbeuten stark ab.

Auch ohne eingebaute Probe zeigen Plasmen eine deutliche Einbrennphase, in welcher gemessene Intensitäten noch eine relativ große Schwankungsbreite besitzen, um danach zeitlich konstant zu sein. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich das System von Hochfrequenzquelle, Anpassungsnetzwerk und Plasmagefäß noch nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Simulationen ergeben, dass nur etwa 40% der angebotenen Leistung durch das Plasma absorbiert werden [Scheubert01]. Der restliche Teil geht in Form von Wärme verloren, die in den Wänden und Verbindungsleitungen des Anpassungsnetzwerkes abfällt. Die Matchbox muss darum aktiv gekühlt werden, um eine Überhitzung des Systems

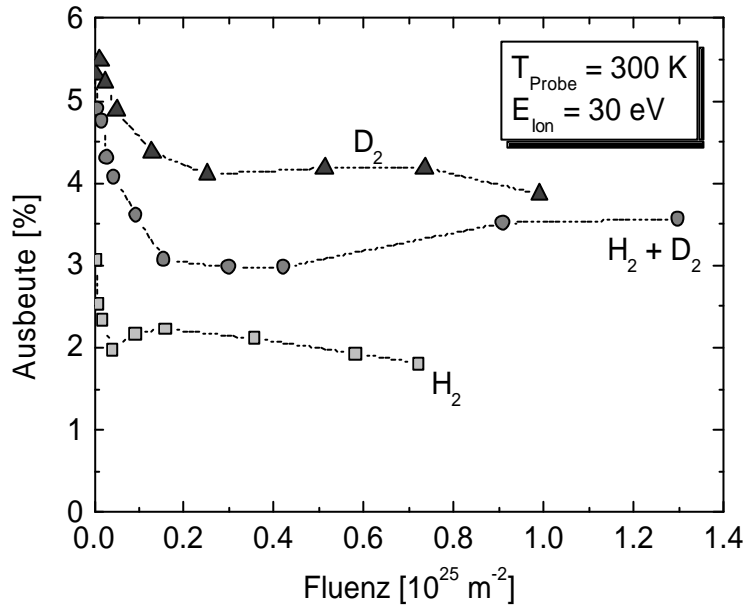
zu verhindern. Eine weitere Erklärung für die abfallenden Signale des Kohlenstoffflusses ist die anfängliche Rauigkeit der Proben durch das Abschleifen der Oberflächen. Reste von Kohlenstoffstaub, die noch mit der Oberfläche verbunden sind (Korngröße etwa  $1\mu\text{m}$  (siehe Kapitel 5.10)) bieten Anfangs eine vergleichsweise große effektive Oberfläche und werden in der ersten Zeit erodiert. Zusätzlich ist die Erosion an Kanten aufgrund erhöhter Feldstärken effektiver und führt zu deren Abrundung, so dass die Ausbeute in dieser Zeit sinkt. Das Mischplasma bei 500 K und 15 eV zeigt bei einer Fluenz von etwa  $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$  einen Sprung in der Ausbeute. An dieser Stelle ist das Plasma in eine andere, zu den übrigen Plasmen vergleichbare Mode gesprungen. Um den Fehler der Ausbeute zu minimieren, wurde dieses Plasma länger als die übrigen gebrannt. Der absolute Fehler ist dadurch gleich.



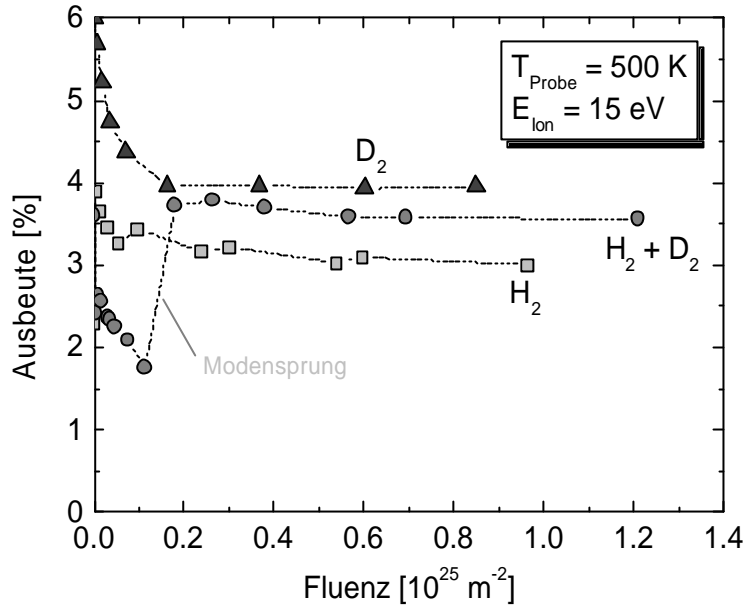
**Abbildung 5.7:** Kohlenstoffflüsse aus Gewichtsverlustmessungen von 5%  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{D}_2/\text{He}$ , 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  und 10%  $\text{D}_2/\text{He}$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit bei verschiedenen Substrattemperaturen und Ionenenergien.



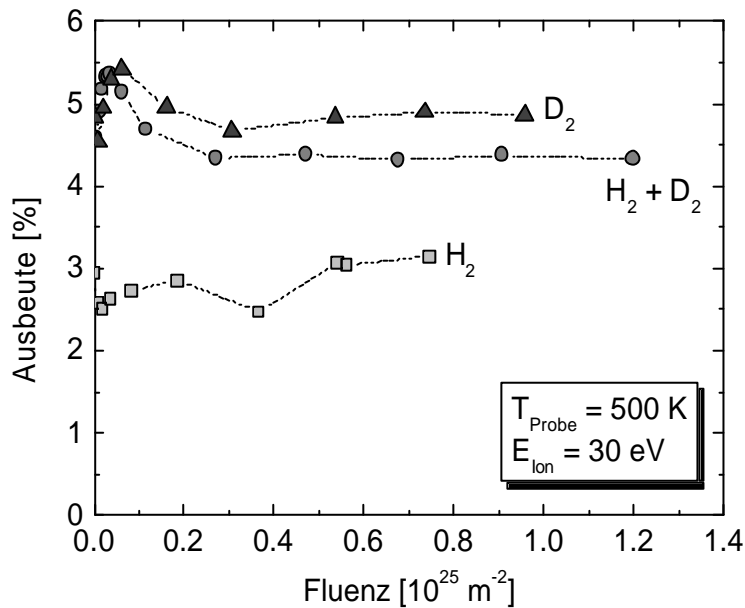
**Abbildung 5.8:** Erosionsausbeuten ( $G_C / G_{\text{Ion}}$ ) über der Fluenz von 5%  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{D}_2/\text{He}$ , 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  und 10%  $\text{D}_2/\text{He}$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit.



**Abbildung 5.9:** Erosionsausbeuten ( $G_C / G_{\text{Ion}}$ ) über der Fluenz von 5%  $\text{H}_2$ , 5%  $\text{D}_2/\text{He}$ , 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  und 10%  $\text{D}_2/\text{He}$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit.



**Abbildung 5.10:** Erosionsausbeuten ( $G_C / G_{Ion}$ ) über der Fluenz von 5%  $H_2$ , 5%  $D_2/He$ , 10%  $H_2/He$  und 10%  $D_2/He$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit.



**Abbildung 5.11:** Erosionsausbeuten ( $G_C / G_{Ion}$ ) über der Fluenz von 5%  $H_2$ , 5%  $D_2/He$ , 10%  $H_2/He$  und 10%  $D_2/He$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit.

### 5.2.2 Bildung von Kohlenwasserstoffen

Das Verhältnis der Emissivitäten der Molekülbanden von  $C_2$  und  $CH$  kann als Monitor für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe verwendet werden, da die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus dem Erosionsprodukt Methan im Plasma erst ab Methanpartialdrücken von 0.3 bis 0.5 Pa eine Rolle spielt [Pecher98] und diese Partialdrücke



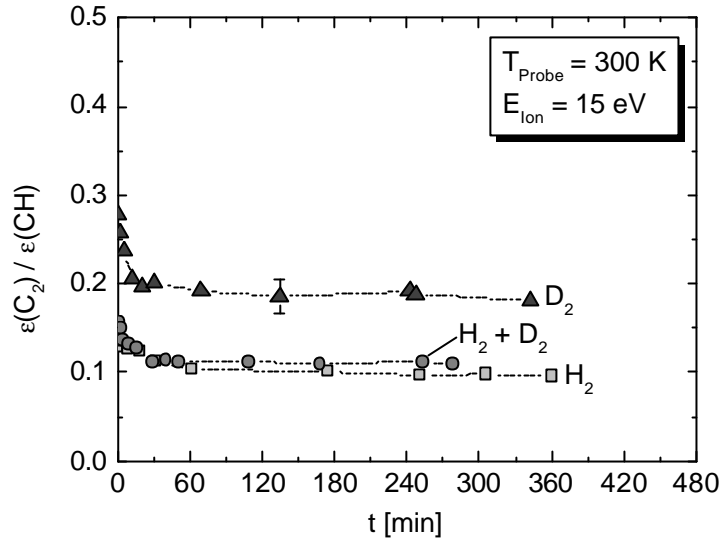
bei den vorliegenden Bedingungen nicht erreicht werden [Paulin00]. Anhand der allgemeinen Gasgleichung lässt sich der maximale Methanpartialdruck abschätzen:

$$p_{CH_4, \max} = n_{CH_4} k_B T_{Gas} = \frac{\Gamma_{C, \max} A_P t \cdot k_B T_{Gas}}{V_{Plasma}} \quad (78)$$

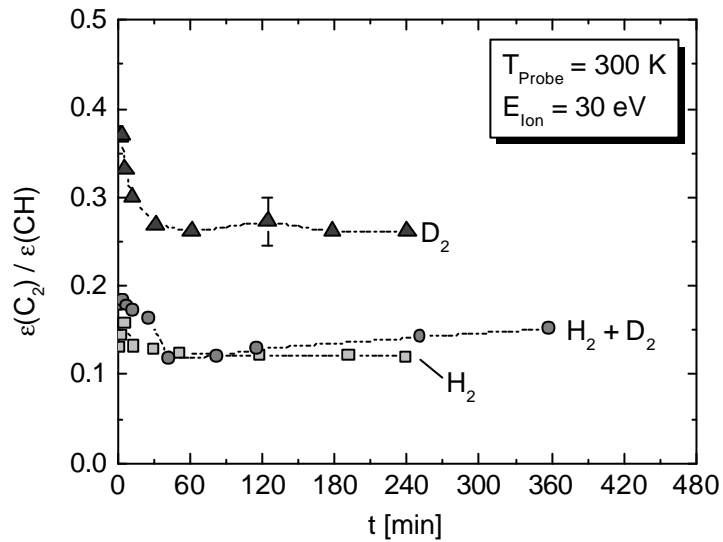
Dabei ist  $A_P$  die plasmaseitige Probenoberfläche,  $t$  die Verweildauer (siehe Kapitel 3.3.2.7) und  $V_{Plasma}$  das Plasmavolumen. Der maximale Partialdruck beträgt danach 0.1 Pa. Dabei geht zudem die Annahme ein, dass jedes erodierte Kohlenstoffatom die Oberfläche als Methan verlässt. Da die Strahlung von CH mit der Dichte von  $CH_4$  und die Strahlung von  $C_2$  mit der Dichte von  $C_2H_Y$  korreliert ist (siehe Kapitel 5.1), bildet das Verhältnis der Strahlungen das Verhältnis der Erosionsprodukte ab. Der Zusammenhang ist jedoch aufgrund von möglichen Änderungen der Strahlungszusammensetzung nicht-linear, so dass aus dem Verhältnis der Emissivitäten nicht absolut auf das Flussverhältnis der Kohlenwasserstoffe geschlossen werden kann.

In den Abbildungen 5.12 bis 5.15 ist jeweils das Verhältnis  $C_2/CH$  für 10%  $H_2/He$ ,  $C_2/CD$  für 10%  $D_2/He$  und  $C_2/(CH+CD)$  für 5%  $H_2$ , 5%  $D_2/He$  über der Zeit aufgetragen. Die zeitlichen Verläufe entsprechen im Wesentlichen denen der Kohlenstoffflüsse, die aus den Absolutwerten der Strahlung gewonnen werden. Kollektive Änderungen des Plasmas werden durch das Verhältnis nur begrenzt wiedergegeben. Nach etwa 60 min ergibt sich ein konstantes Verhältnis der Kohlenwasserstoffe. Sowohl durch steigende Oberflächentemperatur als auch durch steigende Ionenenergie wird die Bildung von  $C_2H_Y$  begünstigt. Die Deuteriumplasmen zeigen stets ein doppelt so großes Verhältnis wie die Wasserstoffplasmen. Die Bildung von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen ist in Deuteriumplasmen effektiver. Die Verläufe der Mischplasmen liegen tendenziell nahe an den Wasserstoffplasmen, was darauf hindeutet, dass die Freisetzung von Kohlenwasserstoffen durch vorhandenen Wasserstoff dominiert wird.

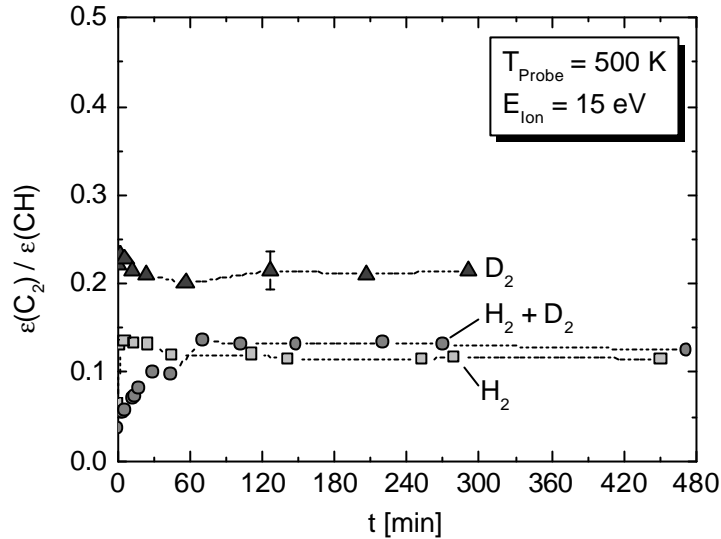
Während der Einbrennphase hängt die Freisetzung höherer Kohlenwasserstoffe von der Oberflächentemperatur ab. Bei 300 K nimmt der Anteil der  $C_2H_Y$  in der Einbrennphase ab, d.h. in den ersten Minuten werden vermehrt  $C_2H_Y$  emittiert, während bei 500 K das Verhältnis konstant bleibt bzw. ansteigt.



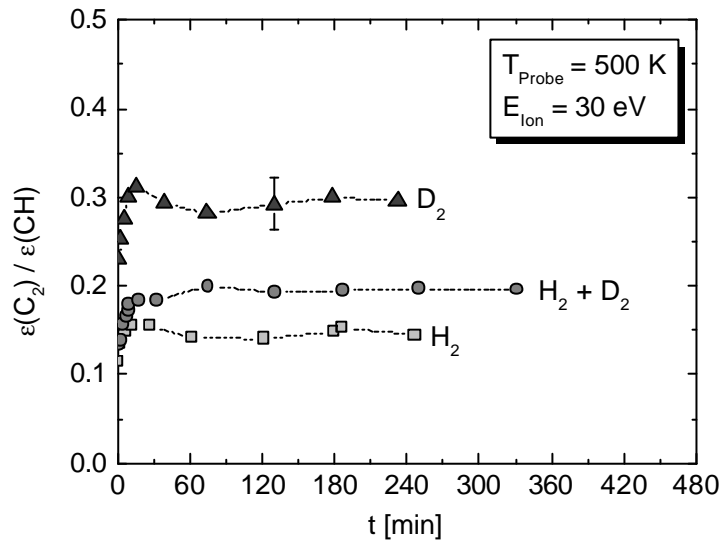
**Abbildung 5.12:** Verhältnis der Emissivitäten von  $C_2$  zu  $CH$  ( $CD$  oder  $CH+CD$ ) über die Zeit von 5%  $H_2$ , 5%  $D_2/He$ , 10%  $H_2/He$  und 10%  $D_2/He$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit.



**Abbildung 5.13:** Verhältnis der Emissivitäten von  $C_2$  zu  $CH$  ( $CD$  oder  $CH+CD$ ) über die Zeit von 5%  $H_2$ , 5%  $D_2/He$ , 10%  $H_2/He$  und 10%  $D_2/He$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit.



**Abbildung 5.14:** Verhältnis der Emissivitäten von  $C_2$  zu  $CH$  ( $CD$  oder  $CH+CD$ ) über die Zeit von 5%  $H_2$ , 5%  $D_2/He$ , 10%  $H_2/He$  und 10%  $D_2/He$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit.



**Abbildung 5.15:** Verhältnis der Emissivitäten von  $C_2$  zu  $CH$  ( $CD$  oder  $CH+CD$ ) über die Zeit von 5%  $H_2$ , 5%  $D_2/He$ , 10%  $H_2/He$  und 10%  $D_2/He$  (20 Pa, 250 W) auf Grafit.

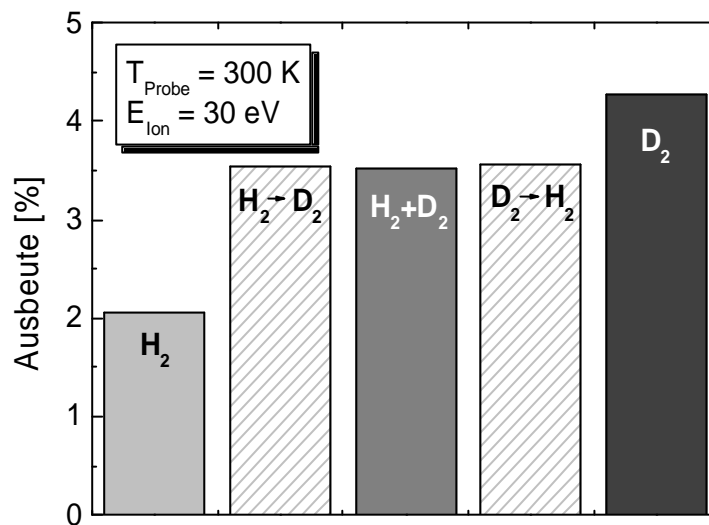
Die Tendenzen der Parametervariationen stimmen mit den in [Paulin00] aufgeführten Ergebnissen überein. Da dort die Erosionsausbeuten auf die Summe aus Ionenfluss und neutralem Wasserstofffluss bezogen werden und zudem der H-Fluss aus der Diffusion bestimmt wurde, weichen die Absolutwerte ab.

### 5.2.3 Wechsel der Isotope

Um den Einfluss von gebundenem Wasserstoff auf die Erosionsmessungen und von bereits im Plasma vorbehandelten Proben zu charakterisieren, wurde auf einer Grafitprobe für eine Zeit von 120 min ein 10%  $H_2/He$ -Plasma gebrannt. In einem zweiten Schritt wurde nach der

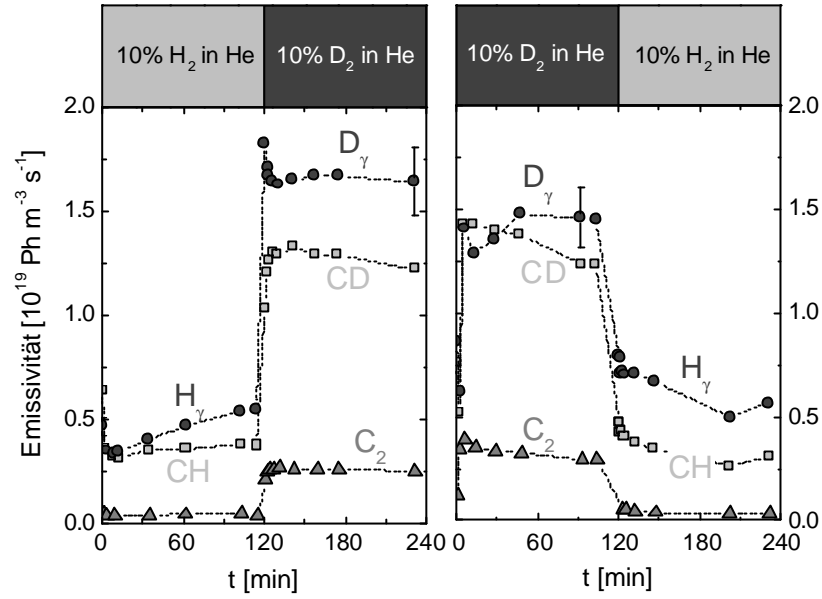
Evakuierung des Reaktors ein 10% D<sub>2</sub>/He-Plasma für die gleiche Zeit auf der Probe gebrannt. Bei einer weiteren Probe wurden die Plasmen vertauscht.

Gewichtsverlustmessungen beider Proben ergeben exakt gleiche Kohlenstoffflüsse von der Probe für beide Versuchsreihen. Die Flüsse und die daraus berechneten Erosionsausbeuten entsprechen der Ausbeute des 5% H<sub>2</sub>, 5% D<sub>2</sub>/He-Plasmas bei gleichen Bedingungen (Abbildung 5.16). Es spielt daher für die Erosionsausbeute keine Rolle, ob Wasserstoff und Deuterium hintereinander oder gleichzeitig bei gleicher Gesamtkonzentration auf einer Grafitprobe gebrannt werden.

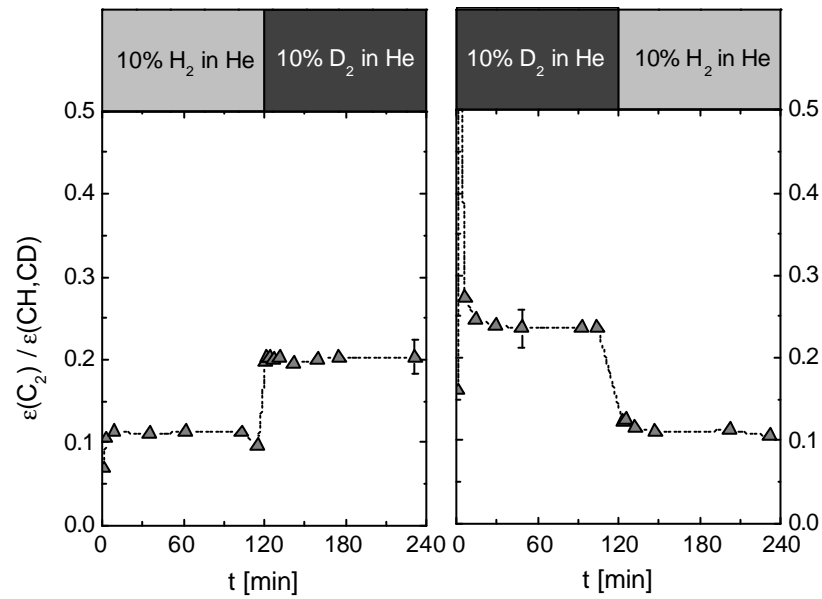


**Abbildung 5.16:** Erosionsausbeuten aus Gewichtsverlustmessungen für 10% H<sub>2</sub>/He @ 10% D<sub>2</sub>/He und umgekehrt, 10% H<sub>2</sub>/He, 5% H<sub>2</sub>, 5% D<sub>2</sub>/He und 10% D<sub>2</sub>/He bei 20 Pa und 250 W auf Grafit.

Die gemessenen Emissivitäten sind für die entsprechenden Plasmen im Rahmen des Fehlers gleich (Abbildung 5.17). Direkt nach Zündung des jeweils zweiten Plasmas einer Versuchsreihe konnte bereits beim ersten Messpunkt (ca. 1 min) keine CH- bzw. CD-Strahlung in D<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> mehr nachgewiesen werden. Dies untermauert die mit ERDA gefundenen sehr kleinen H bzw. D-Konzentrationen in der gebildeten Kohlenwasserstoffschicht, es kann so kein Unterschied zwischen einer plasmabehandelten und einer unbehandelten Oberfläche im Hinblick auf folgende Plasmabehandlung gefunden werden. Auch das Verhältnis von C<sub>2</sub>/CH bzw. C<sub>2</sub>/CD (Abbildung 5.18) ist im Rahmen der Messfehler jeweils gleich zum Verhältnis ohne Wechsel (Kapitel 5.2.2). Das bedeutet, dass auf der Oberfläche keine relevante Deposition stattfindet, eine mögliche gebildete a-C:H-Schicht also sehr dünn ist. Die Oberflächen sind also erosionsdominiert.



**Abbildung 5.17:** Emissivitäten von C<sub>2</sub>, CH, CD, H<sub>γ</sub> und D<sub>γ</sub> für 10% H<sub>2</sub>/He @ 10% D<sub>2</sub>/He und umgekehrt bei 20 Pa und 250 W auf Grafit ( $T_{Probe} = 300$  K,  $E_{Ion} = 30$  eV).



**Abbildung 5.18:** Verhältnis der Emissivitäten von C<sub>2</sub> zu CH(CD) für 10% H<sub>2</sub>/He @ 10% D<sub>2</sub>/He und umgekehrt bei 20 Pa und 250 W auf Grafit ( $T_{Probe} = 300$  K,  $E_{Ion} = 30$  eV).

### 5.3 Chemische Erosion dotierter Grafite

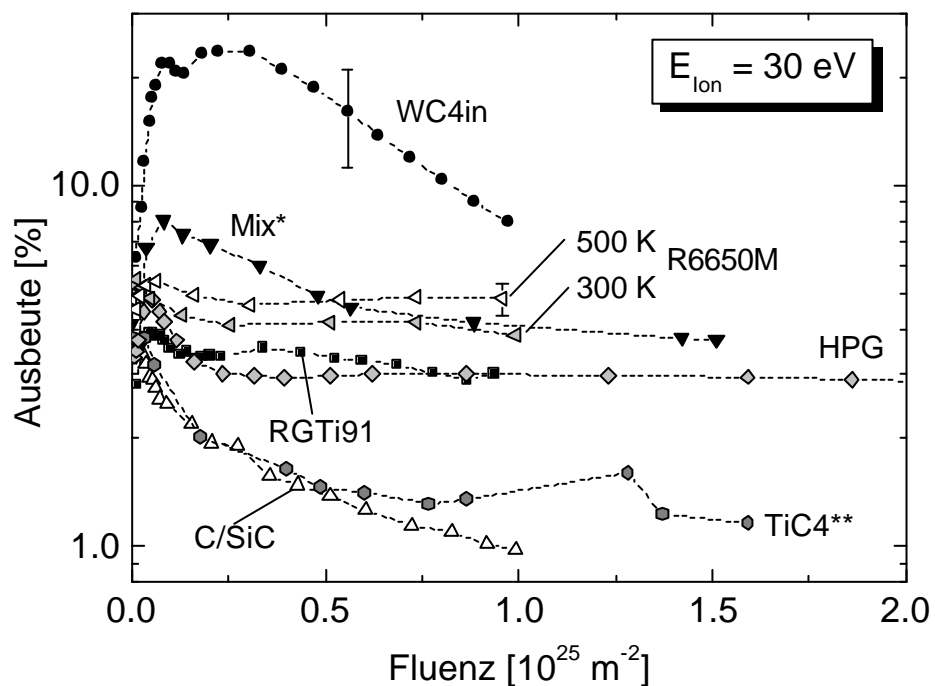
Eine Methode, die starke Erosion von Kohlenstoff zu verringern, ist die Dotierung mit geeigneten Materialien. Neben der Verringerung der effektiven Kohlenstoffoberfläche können Dotierungen zu einer Änderung der Oberflächenchemie beitragen, die eine Verringerung der chemischen Erosion zur Folge hat (siehe Kapitel 3.2).

Untersucht wurden verschiedene undotierte Kohlenstoffmaterialien sowie Dotierungen mit Titan, Wolfram, Zirkon und Vanadium. Zusätzlich stand eine Probe aus Kohlenstofffasern in einer Siliziumcarbidmatrix zur Verfügung. Die Eigenschaften und Herkunft der untersuchten Materialien sind Anhang 1 zu entnehmen. Auf die Morphologie der untersuchten Proben wird in Kapitel 5.10 eingegangen.

Die gemessenen Kohlenstoffflüsse und Erosionsausbeuten sind in Tabelle 5.2 aufgetragen. Die Proben wurden in 10%  $D_2$ /He-Plasmen bei einer Leistung von 250 W und einem Druck von 20 Pa erodiert. Im Rahmen dieser Messungen wurden drei verschiedene undotierte Grafite mit untersucht: Das in dieser Arbeit verwendete polykristalline Feinkorngrafit R6650M mit geschliffener Oberfläche,  $C_{CEIT}$ , ebenfalls ein Feinkorngrafit mit polierter Oberfläche und HPG, hochorientierter pyrolytischer Grafit, dessen Basisebenen im wesentlichen parallel zur Oberfläche verlaufen. Letzteres zeigt eine deutlich geringere Erosionsausbeute als R6650M (2.86% gegenüber 4.85%), da die effektive Fläche der Ränder der Ebenen wesentlich kleiner als bei polykristallinem Grafit ist. Die Ausbeute von  $C_{CEIT}$  (5.98%) ist leicht höher als die von R6650M. Die Dotierungen mit TiC zeigen eine deutlich geringere Absolutausbeute als die Kohlenstoffproben. Wolframcarbid ergibt für die inhomogene Probe die größte gemessene Ausbeute, während die homogene Probe eine geringe Ausbeute zeigt. Die mit Vanadium und Zirkon dotierten Proben verhalten sich wie  $C_{CEIT}$ . Die Ursache für die großen Unterschiede der dotierten Proben ist das Abfallen ganzer Körner dotierten Materials. Diese werden durch das Plasma nicht oder nur sehr gering erodiert. Der Kohlenstoff um die Körner herum wird allerdings aberodiert, so dass diese wie auf Stielen auf der Oberfläche stehen und gänzlich den Kontakt verlieren können (siehe Kapitel 5.10). Je größer die Masse der Dotierung, desto größer ist der Einfluss auf die Ausbeute; Wolfram ist hier also am kritischsten. Da die inhomogenen WC<sub>4</sub>in Proben Bereiche sehr großer Wolframkonzentration aufweist, ist die Wahrscheinlichkeit des Kornverlustes entsprechend hoch.

Name	Ionenenergie [eV]	Probentemperatur [K]	Erosionsausbeute [%]
R6650M	15	300	2.59
R6650M	30	300	4.28
R6650M	30	500	4.85
HPG	30	500	2.86
C <sub>CEIT</sub> *	30	500	5.98
RGTi91	30	300	3.42
TiC4	15	500	2.12
WC4in	30	300	16.31
WC4 *	30	500	2.82
VC4 *	30	500	5.94
ZrC4 *	30	500	6.00

**Tabelle 5.2:** Erosionsausbeuten von Kohlenstoff verschiedener Materialien aus Gewichtsverlustmessungen. Die mit \* gekennzeichneten Proben befanden sich gleichzeitig im Plasma.



**Abbildung 5.19:** Erosionsausbeute über die Fluenz der untersuchten Materialien.

\* Mix bezeichnet die gemittelte Erosionsausbeute der C<sub>CEIT</sub>, WC4, VC4 und ZrC4 Proben aus der Spektroskopie.

\*\*  $E_{\text{ion}} = 15 \text{ eV}$

Abbildung 5.19 zeigt die Erosionsausbeute über der Fluenz der verschiedenen Proben. Wie schon in Kapitel 5.2 beschrieben, weisen die undotierten Proben nach der Einbrennphase keine Abhängigkeit der Erosionsausbeute von der Fluenz auf. Dagegen sinkt die Erosionsausbeute der dotierten Proben mit steigender Fluenz, die effektive Kohlenstoffoberfläche verringert sich also. Die stärkste Fluenzabhängigkeit zeigt die stark inhomogenen WC4in Proben. Die Ausbeute der vier Einzelproben weicht zudem stark voneinander ab, so dass die Kalibrierung durch Gewichtsverlust in diesem Fall falsch ist. Bei der RGTi91 Probe wird nur eine schwache aber stetige Fluenzabhängigkeit festgestellt, was aufgrund der geringen Konzentration der Dotierungen und der verhältnismäßig großen Korngröße auch erwartet wird. Die Erosionsausbeute der C/SiC Probe wechselt von einem anfangs starken Abfall zu einem schwächeren bei höheren Fluenzen. Bei  $E_{\text{Ion}} = 30 \text{ eV}$  wird hier die geringste Ausbeute gemessen, da die effektive Kohlenstoffoberfläche am kleinsten ist (siehe Kapitel 5.6). Die Erosion der TiC4 Probe ( $E_{\text{Ion}} = 15 \text{ eV}$ ) ist bereits nach einer Fluenz von  $3 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$  konstant. Die Kohlenstofferosion, die nötig ist, die raue Oberfläche und Anreicherung der Dotierungen zu erzeugen, scheint bereits in der Einbrennphase stattgefunden zu haben, was darauf hindeutet, dass die Fluenz in der Einbrennphase größer als berechnet war. Dies impliziert auch die Spektroskopie. Die Strahlung der  $\text{C}_2$ - und der CD-Bande fällt während der Einbrennphase weitaus stärker als die der übrigen Proben (CD: Faktor 2.4,  $\text{C}_2$ : Faktor 5.9) ab. Einen ähnlich starken Abfall weist nur die C/SiC Probe auf (CD: Faktor 2.3,  $\text{C}_2$ : Faktor 4.3). Die verschieden dotierten Materialien, die gemeinsam dem Plasma ausgesetzt waren („Mix“), zeigen bei einer Fluenz von  $3 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$  einen Wechsel von einem stärkeren zu einem schwächeren Abfall der Erosionsausbeute. Der Verlauf kann jedoch nicht das Erosionsverhalten der einzelnen Proben wiedergeben. Die nahezu identischen Ausbeuten der undotierten und der mit Zirkon und Vanadium dotierten Proben können wieder auf den Verlust einzelner Dotierungskörner zurückgeführt werden. Dies wird auch durch die SEM-Aufnahmen untermauert (siehe Kapitel 5.6).

Abhängigkeiten von der Dotierkonzentration werden in [Balden04] diskutiert. Aus Ionenstrahluntersuchungen ergibt sich, dass bei geringerer Konzentration der Dotierungen höhere Fluenzen akkumuliert werden müssen, um den gleichen Abfall der Erosionsausbeute zu bewirken. Ebenso erhöht die Größe der Körner die nötige Fluenz, da der Abstand zwischen den Körnern und somit die effektive Oberfläche steigt. Die Fluenzabhängigkeit einer TiC-dotierten Probe mit kleiner Korngröße und Dotierkonzentration von 2 at% entspricht der einer Probe mit 10 at% und großen Körnern.

Aus den Ergebnissen kann nicht eindeutig geschlossen werden, ob Dotierungen zur Reduktion der Erosion von Kohlenstoff sinnvoll für den Einsatz in Fusionsplasmen sind. Zwar wird eine deutliche Verminderung der Erosion festgestellt, jedoch kann ein gewisser Anteil der Dotierungen in das Hauptplasma gelangen und dort aufgrund der hohen Kernladungszahlen zu Strahlungskühlung führen.



## 5.4 Vergleich mit Ionenstrahlexperimenten

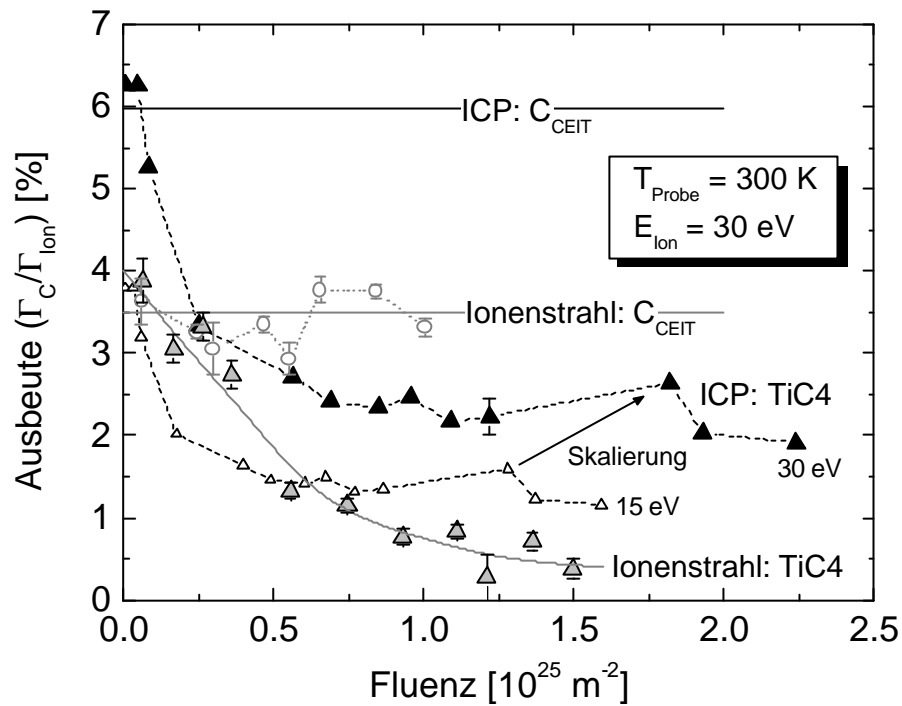
Die Ergebnisse der Erosionsuntersuchungen sollen nun mit Ergebnissen aus einem Ionenstrahlexperiment verglichen werden. Eine ausführliche Beschreibung dieses Experiments ist in [Eckstein93] zu finden. Eine Ionenquelle mit einem massen- und energieselektiven Magnetsystem erzeugt einen Ionenstrahl aus  $D_3^+$  Ionen mit einer Energie von 90 eV, d.h. 30 eV pro D. Der auf die Probe treffende Fluss beträgt  $\sim 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Die Proben werden zu verschiedenen Zeiten in vacuo gewogen (Genauigkeit: 1  $\mu\text{g}$ ) und so der Gewichtsverlust fluenzabhängig bestimmt. Wie auch in dieser Arbeit wird angenommen, dass der gesamte Gewichtsverlust durch Erosion von Kohlenstoff verursacht wird. Neutraler Wasserstoff ist im Gegensatz zum Plasma nicht vorhanden. Aus dem Vergleich der beiden Experimente kann also der Einfluss des zusätzlichen neutralen Wasserstoffs auf die Erosion ermittelt werden (synergistischer Effekt). Dieser Vergleich ist möglich, da bei den untersuchten Plasmen im ICP die häufigste Ionensorte  $D^+$  ist (siehe Kapitel 4.4) und somit die Ionen im Wesentlichen die gleiche Energie pro D wie beim Ionenstrahlexperiment besitzen. Da auch  $D_2^+$  und  $D_3^+$  Ionen vorhanden sind, deren Energie pro D entsprechend kleiner ist, kann die Erosionsausbeute im ICP als untere Grenze angesehen werden.

Für undotierten Grafit sind viele Erosionsdaten aus Ionenstrahlexperimenten vorhanden [Balden00] [Vietzke96] [Roth91a] [Haasz01] [Eckstein01] [Eckstein93]. Die Erosionsausbeute für Grafit liegt demnach bei etwa 3 – 4%. Eine systematische Materialabhängigkeit der Grafite wurde nicht gefunden. Für den Vergleich mit dem ICP wurden identische Materialien mit gleicher Oberflächenpräparation verwendet. Die reinen Grafite werden durch  $C_{\text{CEIT}}$  (Eigenschaften siehe Anhang 1) repräsentiert, die dotierten Materialien durch TiC4. Da die TiC4 Probe nach der Plasmabehandlung im ICP für den Einsatz im Divertor von ASDEX Upgrade im Rahmen einer anderen Messkampagne vorgesehen war, wurde diese bei einer Ionenenergie von 15 eV erodiert. Daher müssen die Messpunkte skaliert werden, um den Vergleich mit den 30 eV Ionenstrahlen zu ermöglichen. Die Ausbeute wurde entsprechend dem Verhältnis der Ausbeuten von R6650M bei 300K von 15 eV zu 30 eV um einen Faktor 1.65 erhöht. Die Fluenz erhöht sich aufgrund der doppelten Ionenenergie um einen Faktor 1.41. In Abbildung 5.20 werden die Ergebnisse aus Ionenstrahlexperiment mit 30 eV  $D^+$ -Ionen (aus [Balden01]) und ICP (10%  $D_2/\text{He}$ -Plasma) gegenübergestellt. Die Fluenzabhängigkeit der  $C_{\text{CEIT}}$  Probe kann für das ICP nicht angegeben werden, da sich die Probe wie in Kapitel 5.9 beschrieben gleichzeitig mit dotierten Materialien im Plasma befand. Die Ausbeute kann aber wie in Kapitel 5.8 beschrieben in guter Näherung als konstant angenommen werden.

Die Erosionsausbeute von reinem Grafit im ICP ist durch den synergistischen Effekt nahezu doppelt so groß (Faktor 1.7) wie die Ausbeute des Grafits im Ionenstrahlexperiment. Die Differenz ist nicht auf die unterschiedlichen Flüsse der Experimente ( $\sim$ Faktor 300) zurückzuführen, da die Erosion von Kohlenstoff durch Wasserstoff erst bei größeren Flüssen

flussabhängig wird, als im ICP gemessen werden, wobei die Ausbeute mit steigendem Fluss sinkt [Kallenb98] [Kallenb99] [Roth99].

Die Erosionsausbeuten der dotierten Grafite sind im ICP aufgrund des synergistischen Effekts wiederum höher. Das Fluenzverhalten ist ähnlich, wobei die Probe im ICP bei kleinen Fluenzen einen stärkeren Abfall der Erosionsausbeute und bei Fluenzen ab etwa  $5 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$  einen schwächeren Abfall im Vergleich zum Ionenstrahl-Experiment zeigt.



**Abbildung 5.20:** Vergleich von fluenzabhängigen Erosionsausbeuten aus Ionenstrahl-Experimenten ( $D^+$ -Ionen) und ICP-Plasmen (10%  $D_2/He$ ) von reinem Grafit ( $C_{CEIT}$ ) und dotiertem Grafit ( $TiC_4$ ) (Skalierung siehe Text).

## 5.5 Massenspektren von Erosionsprodukten

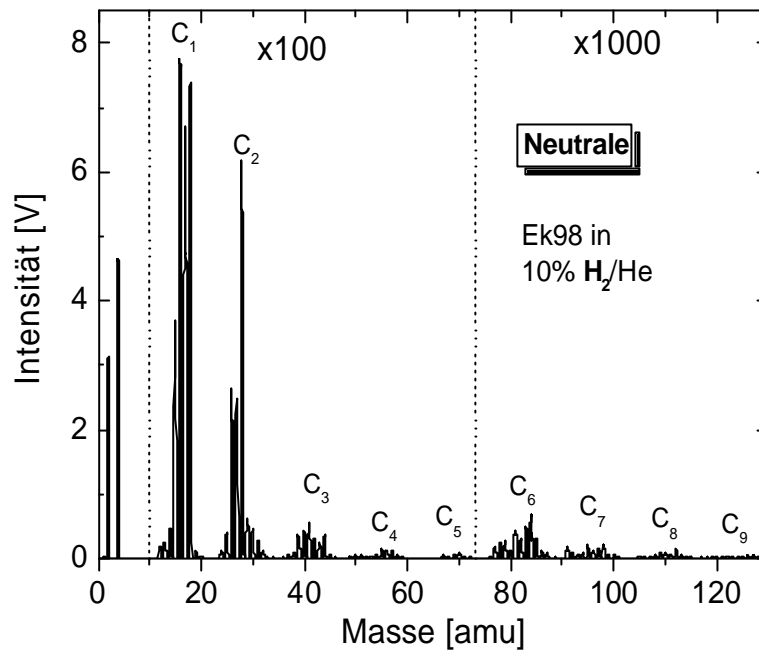
Massenspektren in Erosionsplasmen können mit Hilfe des energieauflösenden Massenspektrometers aufgenommen werden. Da sich dieses jedoch nicht gleichzeitig mit dem für die Erosionsuntersuchungen verwendeten Probenhalter im Plasma befinden kann, wurden Grafitproben seitlich des Plasmamonitor auf gleicher Höhe in das Plasma eingebracht. Die effektive Oberfläche war aufgrund des verhältnismäßig großen Abstandes zur Mitte um einen Faktor 8 größer als die Fläche einer Standardprobe. Die erhaltenen Spektren können lediglich einen Hinweis auf die an der Oberfläche gebildeten Kohlenwasserstoffe liefern. Die Teilchen müssen von der Probe zur Eintrittsblende um eine große Distanz im Plasma zurücklegen ( $>30$  freie Weglängen), zum anderen muss deren Geschwindigkeitsvektor beim Eintritt auf der Symmetrieachse des Plasmamonitor liegen. Die Teilchen können also durch vielfache Stöße miteinander reagieren, bevor sie detektiert werden können.

Aufgenommen wurden Massenspektren sowohl von Neutralen, als auch von Ionen über einen großen Massenbereich für 10%  $H_2/He$  und 10%  $D_2/He$  bei 20 Pa und 250 W (Abbildungen 5.21 bis 5.24). Im gezeigten Massenbereich sind alle vorkommenden  $C_x$ -Gruppen nachweisbar (hier bis  $C_9$ ). Das gemessene Signal nimmt dabei zu höheren Massen hin stark ab. In Methanplasmen setzt bei wachsenden Methan-Partialdrücken eine zunehmende Polymerisation der Ionen im Plasma ein [Pecher98]. Die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe werden also vorwiegend im Plasma gebildet. Bei Deuterium überlagern sich die verschiedenen Gruppen aufgrund der höheren Masse ab  $C_3$  sehr stark. Das Verhältnis der Integrale der  $C_1$ - und  $C_2$ -Gruppe gibt einen Hinweis auf das Verhältnis der auf der Oberfläche gebildeten Kohlenwasserstoffe. Für Wasserstoff beträgt das Verhältnis 1.87 und für Deuterium 1.04. Daraus resultiert eine erhöhte Bildung von  $C_2H_Y$  auf der Grafitoberfläche durch Deuteriumplasmen im Vergleich zu Wasserstoffplasmen, was auch die Emissionsspektroskopie zeigt.

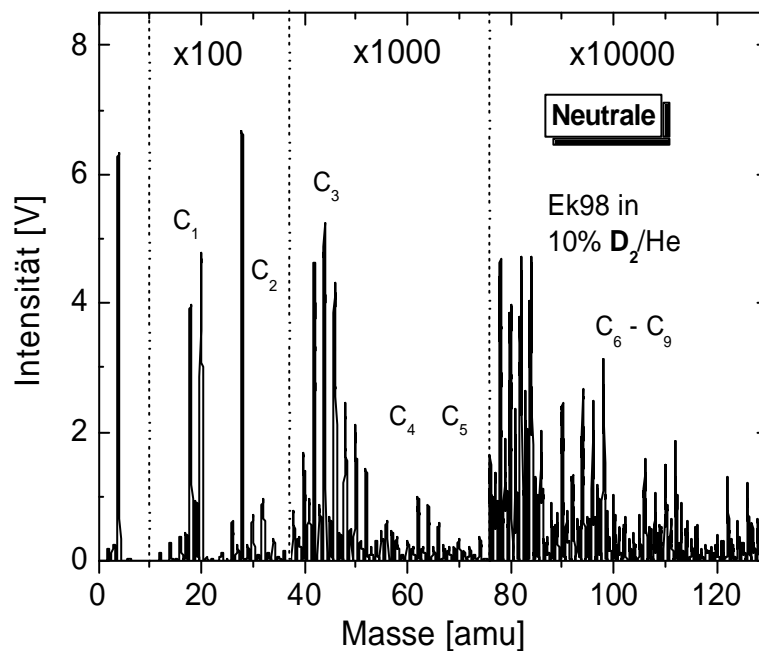
Die Massenspektren der Ionen wurden hier exemplarisch für die Ionenenergie des Maximums des Energiespektrums von  $CH_4$  (16 eV) bzw.  $CD_4$  (15.5 eV) aufgenommen. Prinzipiell kommen alle Teilchensorten der Neutralgas-messung auch als Ionen vor. Die Spektren ergeben ähnliche Massenverläufe.

Bei gleichem Druck und Mischungsverhältnis wurden jeweils noch Plasmen bei einer HF-Leistung von 450 W aufgenommen. Den Vergleich der Leistungen für Ionen und Neutrale zeigen Abbildung 5.25 (für  $H_2$ ) und Abbildung 5.26 (für  $D_2$ ). Dazu wurden die Intensitäten repräsentativer Linien verschiedener  $C_xH_Y$  abgelesen und auf die Intensität von  $CH_4$  ( $CD_4$ ) normiert. Um den Fehler durch Überlagerung zu minimieren, wurden möglichst viele Spezies betrachtet. Es zeigt sich in allen Fällen bei Leistungssteigerung eine Zunahme der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu Methan. Durch eine höhere Elektronendichte können mehr polymerisierende Plasmareaktionen stattfinden. Wasserstoff und Deuterium

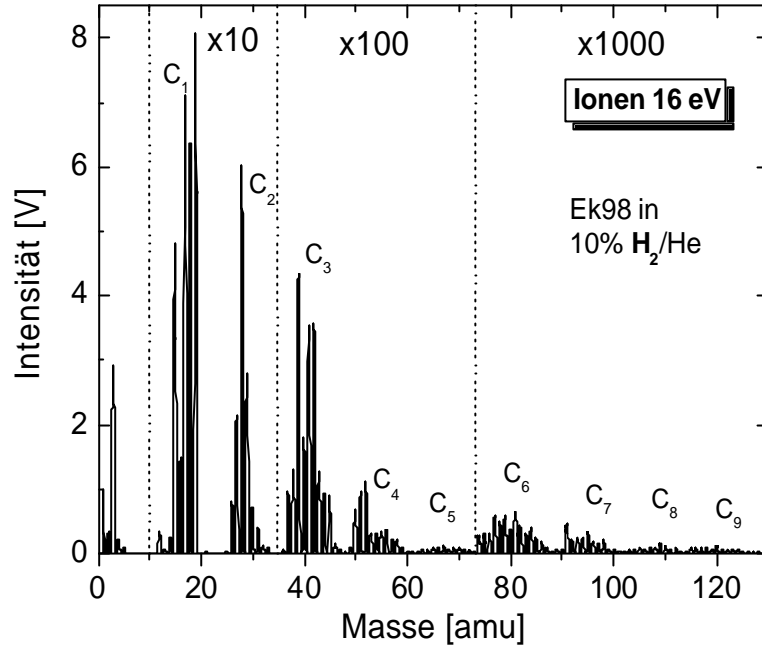
können nicht direkt verglichen werden, da vergleichbare Spezies oft von unterschiedlichen anderen Spezies überlagert sind, was das Messergebnis verfälscht.



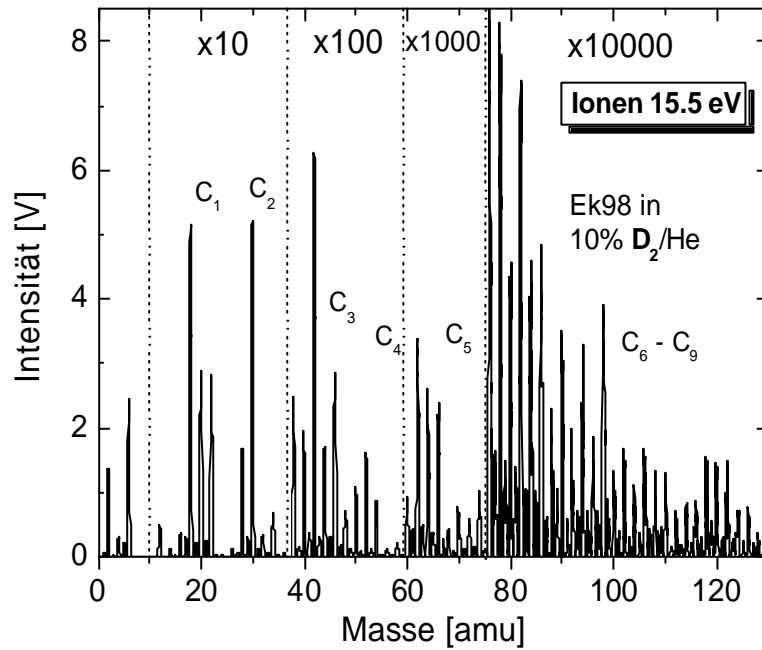
**Abbildung 5.21:** Massenspektrum für Neutrale von 10%  $H_2/He$  auf Grafit ( $T_{Probe} = 500\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 15\text{ eV}$ ).



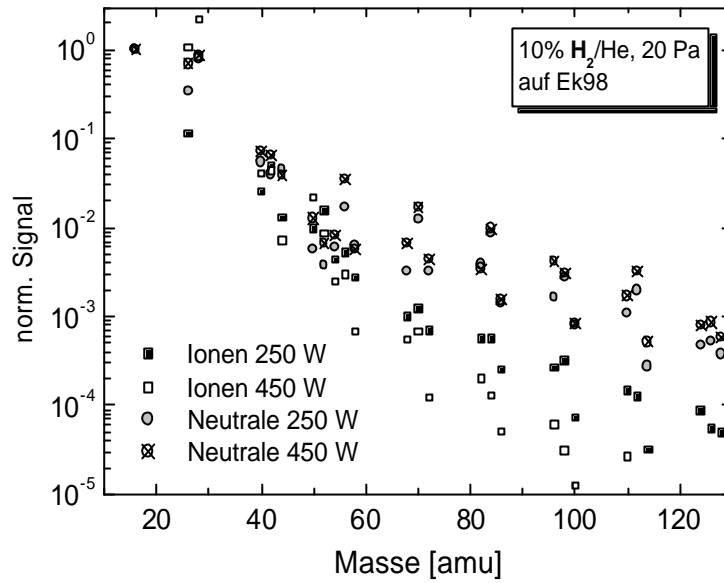
**Abbildung 5.22:** Massenspektrum für Neutrale von 10%  $D_2/He$  auf Grafit ( $T_{Probe} = 500\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 15\text{ eV}$ ).



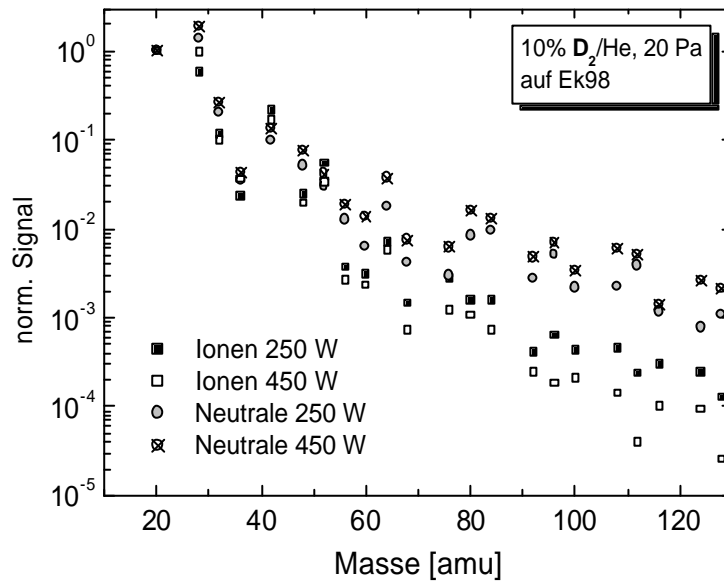
**Abbildung 5.23:** Massenspektrum für Ionen (16 eV) von 10% H<sub>2</sub>/He auf Grafit ( $T_{Probe} = 500$  K,  $E_{Ion} = 15$  eV).



**Abbildung 5.24:** Massenspektrum für Ionen (15.5 eV) von 10% D<sub>2</sub>/He auf Grafit ( $T_{Probe} = 500$  K,  $E_{Ion} = 15$  eV).



**Abbildung 5.25:** Änderung des Signals verschiedener  $C_xH_y$  normiert auf  $CH_4$  bei Steigerung der Leistung von 250 W auf 450 W von 10%  $H_2/He$  auf Grafit ( $T_{Probe} = 500$  K,  $E_{Ion} = 15$  eV).

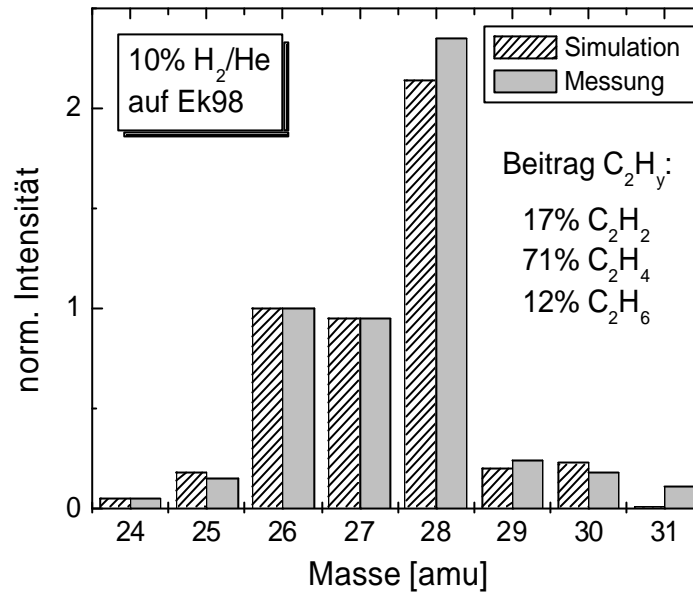


**Abbildung 5.26:** Änderung des Signals verschiedener  $C_xH_y$  normiert auf  $CD_4$  bei Steigerung der Leistung von 250 W auf 450 W von 10%  $D_2/He$  auf Grafit ( $T_{Probe} = 500$  K,  $E_{Ion} = 15$  eV).

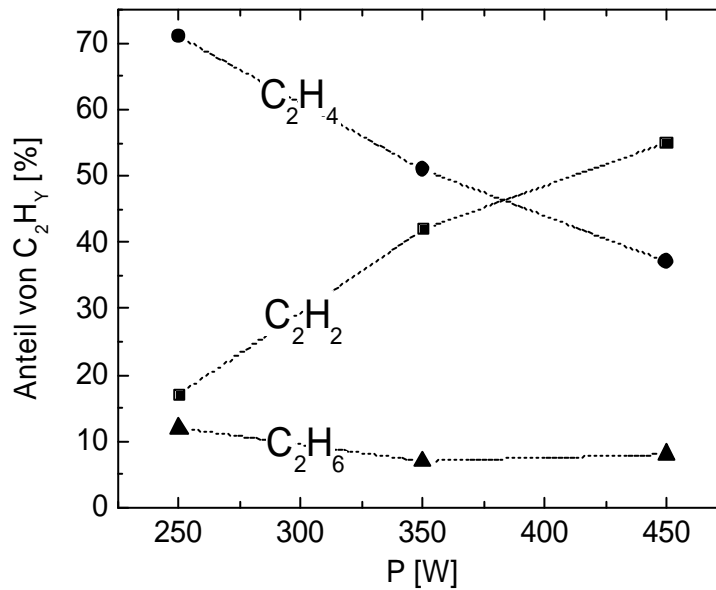
### 5.5.1 Zusammensetzung der $C_2H_Y$

Für Wasserstoff kann für Neutralteilchen aus dem gemessenen Spektrum der  $C_2$ -Gruppe das Verhältnis der verschiedenen  $C_2H_Y$  ermittelt werden. Stabile Moleküle bilden dabei nur geradzahlige Werte von Y. Das gemessene Spektrum kann durch gewichtete Überlagerung der Einzelspektren von  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  gewonnen werden. Diese Spektren kann man entweder Tabellenwerken wie [Cornu79] entnehmen oder durch Messung der Fragmentierung der einzelnen Gase gewinnen. Hierbei dürfen die jeweiligen Spezies nicht in einem Plasma aufgenommen werden, da sonst durch die Plasmachemie eine Vielzahl neuer Verbindungen entsteht, welche das Ergebnis verfälschen. Der Fehler dieses Verfahrens beträgt  $\pm 7\%$  absolut und wird durch den Ermessensspielraum bei der Anpassung verursacht. Im Folgenden werden gemessene Spektren zur Kalibrierung verwendet, wobei die Übereinstimmung mit [Cornu79] ist jedoch gut ist (siehe Kapitel 3.3.3). Für Deuteriumplasmen ist dieses Verfahren im Moment nicht anwendbar, da keine tabellierten Spektren von  $C_2D_Y$  vorliegen und keine deuterierten  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe zur Messung zur Verfügung standen und sich die Fragmentierung aufgrund der unterschiedlichen Masse deutlich von der der  $C_2H_Y$  unterscheiden kann. Der Vergleich von Messung und Simulation (Abbildung 5.27) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Spektren sind auf Masse 26 normiert. Der höhere Wert der Messung bei Masse 28 wird durch die Überlagerung mit molekularem Stickstoff, der immer in Spuren vorhanden ist, verursacht. Bei diesen Bedingungen und einer HF-Leistung von 250 W wird hauptsächlich  $C_2H_4$  gemessen (71%). Die Anteile von  $C_2H_2$  und  $C_2H_6$  sind etwa gleich groß (17% bzw. 12%). Eine Erhöhung der HF-Leistung führt zu einer Verschiebung der Anteile (Abbildung 5.28). Dabei nimmt mit steigender Leistung  $C_2H_4$  deutlich von 71% auf 37% ab, während  $C_2H_2$  von 17% auf 55% steigt.  $C_2H_6$  nimmt nur leicht auf 8% ab. Ein ähnliches Verhalten der Zusammensetzung über die Leistung wurde auch von Pecher [Pecher98] für Methanplasmen bei geringen Drücken gefunden. Dort stellt allerdings stets  $C_2H_2$  den größten Anteil schon ab vergleichsweise niedrigen HF-Leistungen. Aufgrund der Vielzahl von möglichen Reaktionen im Plasma wäre zur Erklärung der Verläufe ein ausgereiftes Plasmamodell unter Berücksichtigung der chemischen Erosion von Nöten, welches aber nicht zur Verfügung steht.

Dieses Verfahren kann in dieser Form nicht ohne weiteres für Ionen angewendet werden, da die Fragmentierung der Ionen nicht durch das Massenspektrometer entsteht und somit keine Gerätekonstante ist. Zur Kalibrierung müssten Plasmen der einzelnen Gase herangezogen werden, wobei dabei die Wahl der Parameter Druck und Eingangsleistung kritisch ist, da die Dissoziation von Molekülen stark von diesen Parametern abhängt.



**Abbildung 5.27:** Vergleich von Simulation und Messung (jeweils auf Masse 26 normiert) eines Massenspektrums der C<sub>2</sub>H<sub>y</sub>-Gruppe für 10% H<sub>2</sub>/He bei 20 Pa und 250 W auf Grafit ( $T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 15 \text{ eV}$ ) zur Bestimmung der Anteile der C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> am Gesamtspektrum.



**Abbildung 5.28:** Anteile der C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> am Gesamtspektrum für 10% H<sub>2</sub>/He bei 20 Pa auf Grafit ( $T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 15 \text{ eV}$ ) bei Steigerung der Leistung von 250 W auf 450 W.



## 5.6 Einfluss von Helium auf die Erosionsmessungen

Um den Einfluss des Heliumanteils auf die Erosionsmessungen feststellen zu können, werden in diesem Kapitel Messungen eines reinen  $\text{H}_2(\text{D}_2)$ -Plasmas mit der 10%  $\text{H}_2(\text{D}_2)/\text{He}$ -Mischung auf Grafit verglichen. In Tabelle 5.3 sind dazu die Flüsse von der Probe und auf die Probe sowie  $n_e$ ,  $T_e$  und die Ionenenergie (Randschichtpotential) für Wasserstoff gegenübergestellt. Die Parameter für Deuterium sind äquivalent in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Plasma ( $p = 20 \text{ Pa}$ )	<b>100% <math>\text{H}_2</math>, 450 W</b>	<b>10% <math>\text{H}_2/\text{He}</math>, 250 W</b>	$x(10\%) / x(100\%)$
$\Gamma_C [10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	0.736	1.12	1.52
$\Gamma_H [10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	9.61	7.14	0.74
$\Gamma_{\text{Ion}} [10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	0.82	3.56	4.34
$E_{\text{Ion}} [\text{eV}]$	10.3	14.1	1.37
Ausbeute Y [%]	8.98	3.15	0.35
$n_e [10^{16} \text{ m}^{-3}]$	1.93	3.93	2.04
$T_{e(,2)} [\text{eV}]$	1.97	3.06	1.55

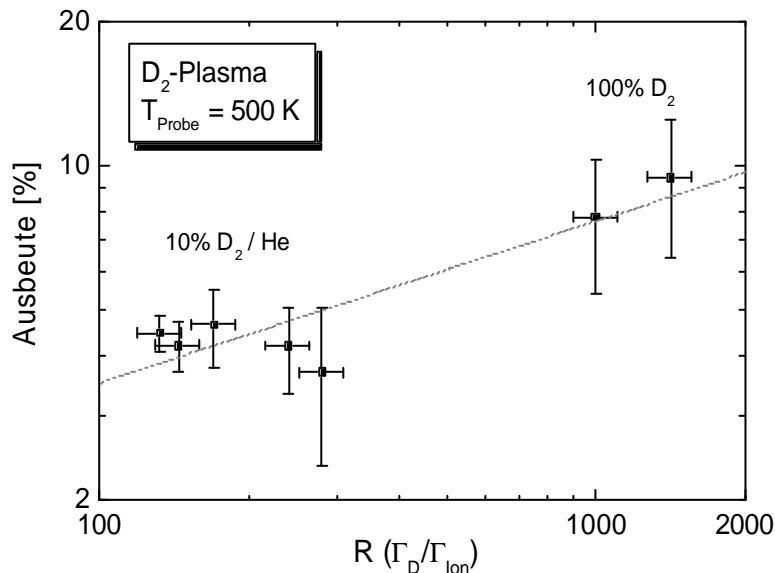
**Tabelle 5.3:** Gegenüberstellung verschiedener Messergebnisse aus Erosionsmessungen von 100%  $\text{H}_2$  bei 450 W und 10%  $\text{H}_2/\text{He}$  bei 250 W auf Grafit ( $T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$ ). Der Kohlenstofffluss  $G_C$  stammt aus Gewichtsverlustmessungen, der Fluss atomaren Wasserstoffs  $G_H$  und die Elektronentemperatur  $T_e$  der Mischung aus der Emissionsspektroskopie, der Ionenfluss  $G_{\text{Ion}}$  und die Ionenenergie  $E_{\text{Ion}}$  aus Messungen mit dem Plasmamonitor und die Elektronendichte und  $T_{e,2}$  des 100%  $\text{H}_2$ -Plasmas aus Messungen mit der Langmuir-Sonde. Die Ausbeute bezieht sich auf die Summe der auftreffenden Flüsse. In der rechten Spalte ist das Verhältnis der Werte des 10%  $\text{H}_2/\text{He}$ -Plasmas zu den Werten des 100%  $\text{H}_2$ -Plasmas aufgetragen.

Plasma ( $p = 20 \text{ Pa}$ )	<b>100% <math>\text{D}_2</math>, 450 W</b>	<b>10% <math>\text{D}_2/\text{He}</math>, 250 W</b>	$x(10\%) / x(100\%)$
$\Gamma_C [10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	1.53	2.05	1.34
$\Gamma_D [10^{23} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	2.29	1.17	0.51
$\Gamma_{\text{Ion}} [10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	1.62	4.87	3.01
$E_{\text{Ion}} [\text{eV}]$	8.5	14.5	1.71
Ausbeute Y [%]	9.44	4.21	0.45
$n_e [10^{16} \text{ m}^{-3}]$	3.65	6.54	1.79
$T_{e(,2)} [\text{eV}]$	1.97	2.83	1.71

**Tabelle 5.4:** Wie Tabelle 5.1 für äquivalente Plasmen mit Deuterium.

Trotz der höheren Leistung und des höheren H-Flusses ist der Kohlenstofffluss des 100%  $\text{H}_2$ -Plasmas kleiner als der des Misch-Plasmas. Dies ist auf den durch die Helium-Beimischung erhöhten Ionenfluss und die höhere Ionenenergie zurückzuführen. Da es sich bei Helium um ein inertes Gas handelt, hat es außer der Erzeugung offener Bindungen durch inelastische

Stöße der Heliumionen mit Oberflächenatomen keinen Einfluss auf die Oberflächenchemie. Trotz eines Heliumanteils von 90% am Neutralgas sind jedoch der größte Teil der Ionen Wasserstoffionen (siehe Kapitel 4.4). Der Ionenfluss steigt durch die höhere Elektronendichte (siehe Kapitel 4.5) und das höhere Randschichtpotential, welches durch ein höheres Plasmapotential entsteht. Die auftreffenden Ionen haben zusätzlich eine größere Energie, so dass an der Oberfläche mehr freie Bindungen entstehen, die durch den atomaren Wasserstoff passiviert werden können (siehe Kapitel 3.2.3). Dem entgegen wirkt der höhere Fluss atomaren Wasserstoffs. Darum ergibt der um einen Faktor 4.34 ( $D_2$ : 3.01) höhere Ionenfluss nur einen Faktor 1.52 ( $D_2$ : 1.34) im Kohlenstofffluss. Damit ist die Ausbeute bezogen auf den Ionenfluss ( $Y_{\text{Ion}} = \Gamma_{\text{C}} / \Gamma_{\text{Ion}}$ ) größer, je höher das Verhältnis  $R$  der Flüsse von atomarem Wasserstoff zu Ionen ist ( $R = \Gamma_{\text{D}} / \Gamma_{\text{Ion}}$ ). Dies ist in Abbildung 5.29 am Beispiel von Deuteriumplasmen auf Grafit gezeigt. Mit zunehmendem  $R$ , also mit wachsendem Überschuss atomaren Deuteriums, steigt die Ausbeute, jedoch schwächer als proportional. Dieser Effekt wurde auch von Hopf *et al.* [Hopf03] für Argon-Ionen und atomarem Wasserstoff nachgewiesen. Danach wird das Maximum der Ausbeute erreicht, wenn der H Fluss den  $\text{Ar}^+$ -Fluss um einen Faktor von einigen Hundert übersteigt. Der größte Wert für  $R$  in Abb. 5.29 wird bei den reinen Deuteriumplasmen aufgrund des hohen D-Flusses erreicht ( $R = 1400$  mit  $Y_{\text{Ion}} = 9.4\%$ ). Kleinere  $R$  und  $Y_{\text{Ion}}$  zeigen die Mischplasmen ( $R \approx 130 \div 280$ ,  $Y_{\text{Ion}} \approx 3.7\% \div 4.2\%$ ). Die Variation in  $R$  wurde durch verschiedene Vorspannungen (bei 10%  $D_2/\text{He}$  und 100%  $D_2$ ) und durch verschiedene Leistungen (bei 10%  $D_2/\text{He}$ ) erreicht.



**Abbildung 5.29:** Abhängigkeit der Erosionsausbeute (bezogen auf Ionen) vom Flussverhältnis  $R$  (D-Atome zu Ionen) für Deuteriumplasmen auf Grafit bei  $T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$ .

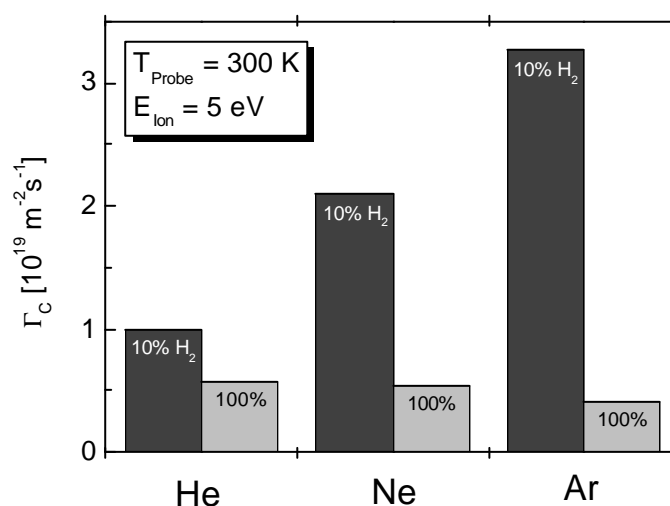
Der Vergleich von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  zeigt, dass bei Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff sämtliche Flüsse erhöht sind. Dies lässt sich durch die bessere Leistungseinkopplung bei

Deuteriumplasmen und die daraus resultierenden höheren Dichten erklären. Zudem ist der Impulsübertrag aufgrund der doppelten Masse trotz der kleineren Ionenenergien größer, was zu zusätzlichen Bindungsbrüchen in der Oberfläche führen kann. Die Tendenzen zwischen reinem Plasma und Mischung stimmen für Wasserstoff und Deuterium überein. Die Elektronentemperatur des 10%  $D_2/He$ -Plasmas ist geringer als die des vergleichbaren Plasmas mit  $H_2$ . Dies ist nach [Heger02] auf die größere Masse des Deuteriums zurückzuführen, die zu einem kleineren Diffusionskoeffizienten führt.

## 5.7 Verschiedene Diagnostikgase

Neben Helium können prinzipiell auch andere Edelgase zur Reduktion des Molekülanteils und zur Erhöhung der Elektronendichte bei Erosionsplasmen eingesetzt werden. In [Hopf03] wird z.B. die chemische Zerstäubung von Kohlenstoff durch Argonionen in einem Hintergrund aus atomarem Wasserstoff beschrieben. Die Elektronentemperatur in Plasmen kann auch bei Neon und Argon durch die Auswahl geeigneter Emissionslinien durch Absolutauswertung oder Verhältnisbildung bestimmt werden. Aufgrund der von Helium zu Argon abnehmenden Ionisierungsenergie wird erwartet, dass auch der Anstieg der Elektronentemperatur abnimmt. Die Elektronendichte (und damit die Ionendichte) steigt von Helium zu Argon um einen Faktor 4 (siehe Kapitel 4.2). Daraus resultiert ein höherer Ionenfluss auf die Probe.

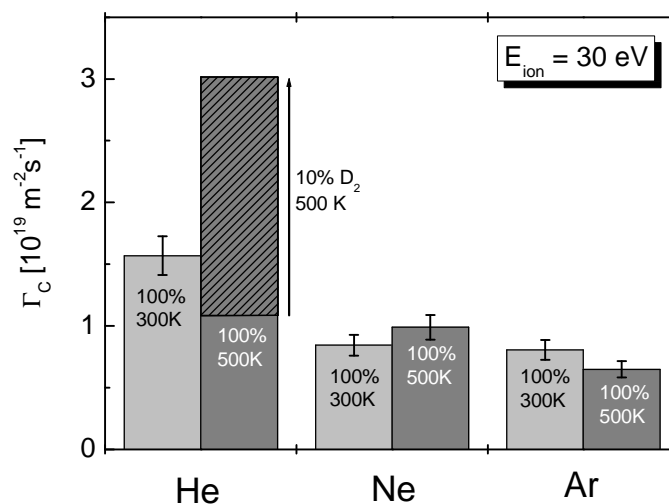
Um die Auswirkungen auf die Messungen zur chemischen Erosion zu untersuchen, wurde bei einem 10%  $H_2/He$ -Plasma auf Grafit das Helium durch Neon und Argon ersetzt. Dabei wurde die Ionenenergie auf den Minimalwert von 5 eV gesetzt, um den Einfluss der Ionen möglichst gering zu halten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.30 dargestellt (dunkle Balken) und zeigen einen deutlichen Anstieg der Erosionsausbeute um einem Faktor 3.3 von Helium über Neon zu Argon. Dies ist durch den höheren Ionenfluss auf die Probe zu erklären, wodurch offene Bindungen in der Grafitoberfläche erzeugt werden, die durch atomaren Wasserstoff passiviert werden. Zudem nimmt mit steigender atomarer Masse des Edelgases der relative Anteil von Ionen des Edelgases zur Gesamtheit der Ionen aufgrund der sinkenden Ionisierungsenergie zu. Damit haben die Ionen im Mittel mehr Masse wodurch die kinetische Energie besser auf die Oberflächenatome übertragen werden kann.



**Abbildung 5.30:** Kohlenstoffflüsse aus Gewichtsverlustmessungen für 10%  $H_2$  in He, Ne und Ar, sowie für 100% He, Ne und Ar auf Grafit bei 20 Pa und 250 W.

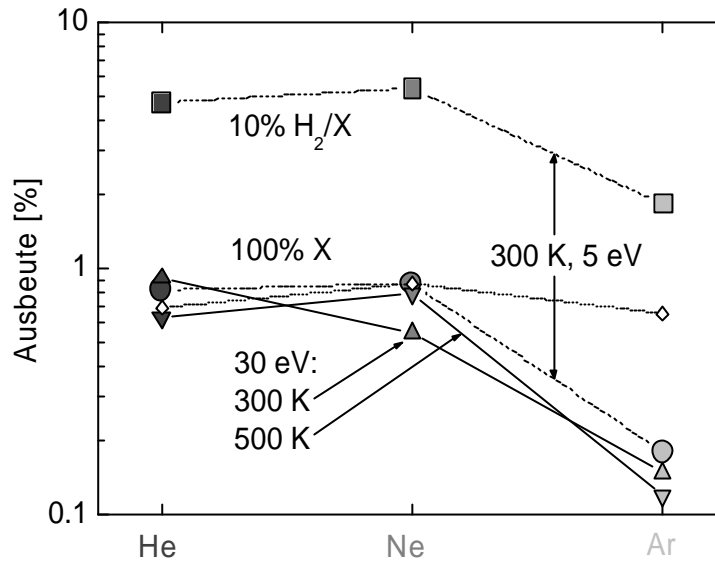
Zum Vergleich wurden Erosionsmessungen bei gleichen Substratparametern mit reinen Edelgasen durchgeführt. Da einerseits durch die inerten Edelgase keine chemische

Wechselwirkung mit der Oberfläche erwartet wird und andererseits die Schwellenergie für physikalische Zerstäubung für Helium, Neon und Argon (siehe Kapitel 3.2) weit oberhalb der Ionenenergie von 5 eV liegt, wird keine Erosion des Graphits erwartet. Tatsächlich beobachtet man einen nahezu konstanten Kohlenstofffluss von  $5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bei allen Gasen mit einer leichten Abnahme von Helium zu Argon. Dieser Wert ist weit größer als der mögliche Fehler durch Ein- und Ausbau der Probe ( $\approx$  Faktor 10). Eine Erhöhung der Ionenenergie zeigt ähnliche Tendenzen, wie Messungen bei  $E_{\text{Ion}} = 30 \text{ eV}$  und verschiedenen Substrattemperaturen (300 K und 500 K) belegen (Abbildung 5.31). Der resultierende Kohlenstofffluss ändert sich auch in diesem Fall kaum mit der Gasart. Bei Neon und Argon ist kein Einfluss der Substrattemperatur erkennbar. Die Unterschiede der Flüsse liegen jeweils im Messfehler. Die Ergebnisse der Heliumplasmen sind vorsichtiger zu bewerten, da die eingestellte Ionenenergie im Bereich der Schwellenergie für physikalische Zerstäubung liegt (30.2 eV). Eine leichte Änderung der Vorspannung kann also großen Einfluss auf den gemessenen Kohlenstofffluss haben. Insgesamt sind die Flüsse etwa um einen Faktor 2 höher als die Flüsse bei  $E_{\text{Ion}} = 5 \text{ eV}$ .



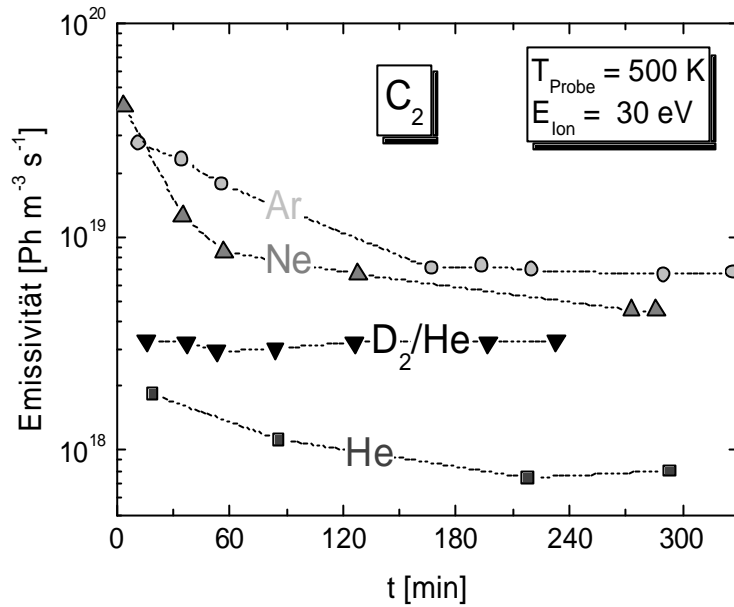
**Abbildung 5.31:** Kohlenstoffflüsse aus Gewichtsverlustmessungen für 100% He, Ne und Ar auf Graphit bei 20 Pa und 250 W.

Aus den Kohlenstoffflüssen werden Ausbeuten bestimmt (Abbildung 5.32). Die zugehörigen Ionenflüsse werden mit Hilfe des energieauflösenden Massenspektrometers gemessen und auf die jeweilige Ionenenergie skaliert. Als erstes fällt auf, dass die Ausbeute pro Ion durch die Zugabe von Wasserstoff um bis zu einen Faktor 10 erhöht wird (Ar: 0.2%  $\rightarrow$  2%), was auf die chemische Zerstäubung mit Wasserstoff zurückzuführen ist. Die Ausbeuten der reinen Edelgasplasmen sind für alle Bedingungen etwa gleich groß. Tendenziell zeigt sich eine leichte Zunahme von Helium zu Neon und eine starke Abnahme zu Argon. Helium und Neon verhalten sich analog zum Energieübertrag beim elastischen Stoß nach Gleichung (5). Argon wird durch dieses Modell deutlich überschätzt.

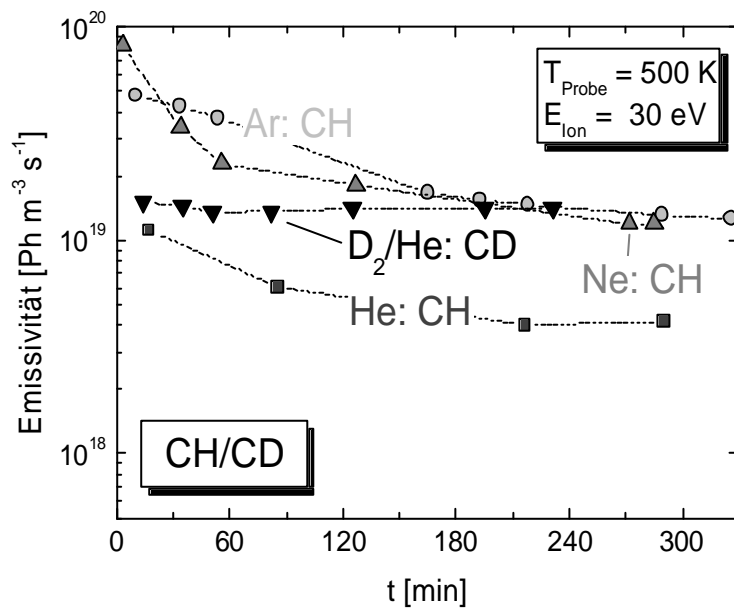


**Abbildung 5.32:** Kohlenstoffflüsse aus Gewichtsverlustmessungen für 100% He, Ne und Ar auf Grafit bei 20 Pa und 250 W. Zusätzlich ist der Energieübertrag beim elastischen Stoß [w.E.] eingezeichnet (offene Rauten).

Erstaunlicherweise wurden bei den reinen Edelgasplasmen hohe Emissivitäten von C<sub>2</sub> und CH festgestellt. Zeitverläufe der Emissivitäten sind in Abbildung 5.33 (C<sub>2</sub>) und Abbildung 5.34 (CH/CD) für die Edelgasplasmen und ein Vergleichsplasma mit 10% D<sub>2</sub>/He dargestellt. In beiden Fällen nimmt die Emissivität der Banden bei den Edelgasen mit der Zeit ab, wogegen die Emissivitäten der D<sub>2</sub>/He-Mischung konstant bleiben. Zudem konnte im letzten Fall nur die CD-Bande, nicht aber die CH-Bande nachgewiesen werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Erosion in Wasserstoff-Heliumplasmen von der chemischen Zerstäubung durch Wasserstoff dominiert wird. Die Absolutwerte der Neon- und Argonplasmen sind aufgrund der höheren Elektronendichte (Faktor 7 bei Ne, Faktor 40 bei Ar) größer als die der Mischung. Dies und die Tatsache, dass weder die Edelgase, noch der Abrieb, noch andere Erosionsmechanismen (Kapitel 2) als Ursache für die Erosion in Frage kommen führt dazu, dass nur die Erosion durch Verunreinigungen der Plasmen ursächlich sein kann.



**Abbildung 5.33:** Zeitlicher Verlauf der Emissivität der  $C_2$ -Bande bei 516 nm für 100% He, Ne und Ar und 10%  $D_2/\text{He}$  auf Grafit bei 20 Pa und 250 W.



**Abbildung 5.34:** Zeitlicher Verlauf der Emissivität der  $CH(CD)$ -Bande bei 431 nm für 100% He, Ne und Ar und 10%  $D_2/\text{He}$  auf Grafit bei 20 Pa und 250 W.

### 5.7.1 Erosion durch Verunreinigungen

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss von Verunreinigungen der Apparatur auf die Messungen der chemischen Erosion abgeschätzt werden. Zu erwartende Verunreinigungen der Plasmen sind hauptsächlich Luft und Wasser, also im Wesentlichen Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff (durch Dissoziation von  $H_2O$ ). Um die Frage der Verunreinigungen zu klären

wurden verschiedene Emissionslinien- und banden dieser Stoffe und Verbindungen davon zeitaufgelöst spektroskopisch untersucht. Zugänglich waren auf diese Weise: N<sub>2</sub>, NH, CN, O, OH und CH. Dazu wurde noch die Emission des Edelgases und C<sub>2</sub> und C erfasst. Molekularer Sauerstoff und Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Am Beispiel eines Argonplasmas auf einer Grafitprobe sind die zeitlichen Verläufe der gemessenen Emissivitäten in Abbildung 5.35 normiert auf den ersten Messpunkt dargestellt. Da Helium und Neon die gleichen Tendenzen zeigen, werden diese hier nicht abgebildet. Während die Emission des Argons zeitlich konstant bleibt (→ konstante Plasmaparameter), weil stets Argon über die Durchflussregler nachgeführt wird, fallen die Intensitäten aller anderen beobachteten Spezies nach einer gewissen Regulierungsphase über einen langen Zeitraum kontinuierlich ab. Eine Stagnation konnte nicht festgestellt werden. Die Erosionsprodukte folgen dabei den Edukten Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Die Erosion erfolgt bei den Edelgasplasmen also durch chemische Erosion, bzw. chemische Zerstäubung mit den Verunreinigungen.

Die Deuterium-Helium-Mischung zeigt ein gänzlich anderes Bild des Zeitverlaufs (Abbildung 5.36). Die gemessenen Intensitäten sind nach kurzer Zeit im Rahmen des Messfehlers konstant. Die gemessenen Intensitäten der Verunreinigungen sind, soweit nachweisbar, kleiner als bei den vergleichbaren Edelgasplasmen. Am Beispiel von atomarem Sauerstoff ist in Tabelle 5.3 die Dichte in den Edelgasplasmen und der Mischung abgeschätzt. Dabei wurde nur die direkte Anregung des Atoms berücksichtigt, weil keine Moleküle nachgewiesen werden konnten. Die Edelgasplasmen zeigen gasartunabhängig eine etwa 20-mal höhere Dichte als das Mischplasma. Dies ist noch nicht im Detail verstanden, ist jedoch äußerst positiv im Hinblick auf die Erosionsmessungen. Eine mögliche Erklärung ist, dass in Wasserstoffplasmen durch den Wasserstoff die Verunreinigungen über eine Vielzahl von Reaktionskanälen effektiv gebunden und abgepumpt werden können. Da außerdem bei Oberflächenuntersuchungen mit ERDA (siehe Kapitel 5.8) keine Kontamination der Oberfläche durch Sauerstoff oder Stickstoff nachgewiesen werden konnten, folgt daraus, dass der Beitrag von Verunreinigungen zur Erosion vernachlässigbar ist.

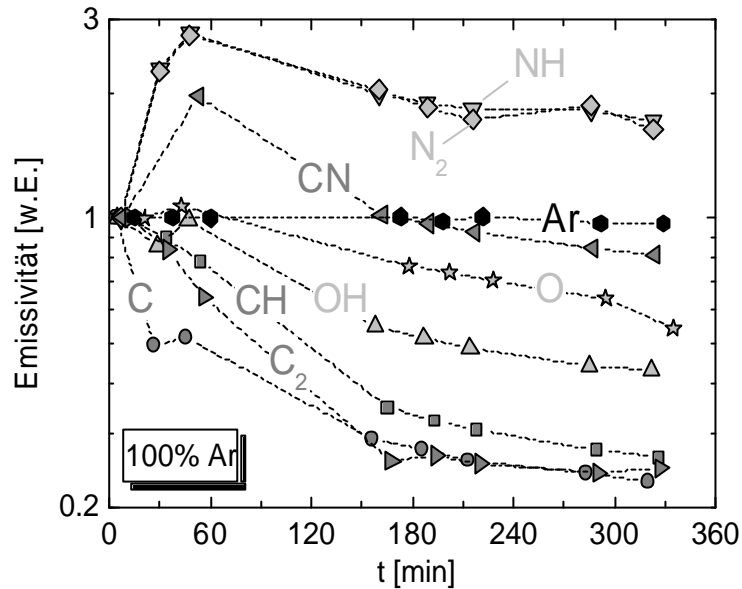
Plasma (20 Pa, 250 W)	$n(O)_{\max} [m^{-3}]$
100% He, Ne, Ar	$\approx 9 \times 10^{18}$
10% D <sub>2</sub> /He	$< 5 \times 10^{17}$

**Tabelle 5.5:** Dichte atomaren Sauerstoffs aus dem Sauerstoff-Multiplett bei 777 nm ( $3p^5P-3s^5S$ ) für die direkte Anregung des Atoms (Ratenkoeffizient siehe Anhang 2).

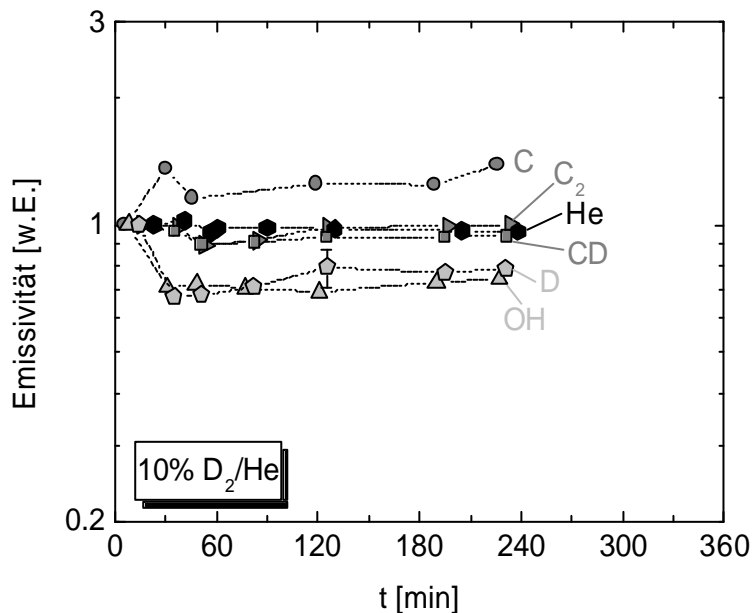
Mit dem Plasmamonitor wurde für ein 100% Ar-Plasma ein Ionenspektrum aufgenommen. Abbildung 5.37 zeigt das Massenspektrum bei einer Ionenenergie von 11.5 eV. Auch hier zeigen sich die Verunreinigungen in Form von Stickstoff und Wasser, das den größten Teil



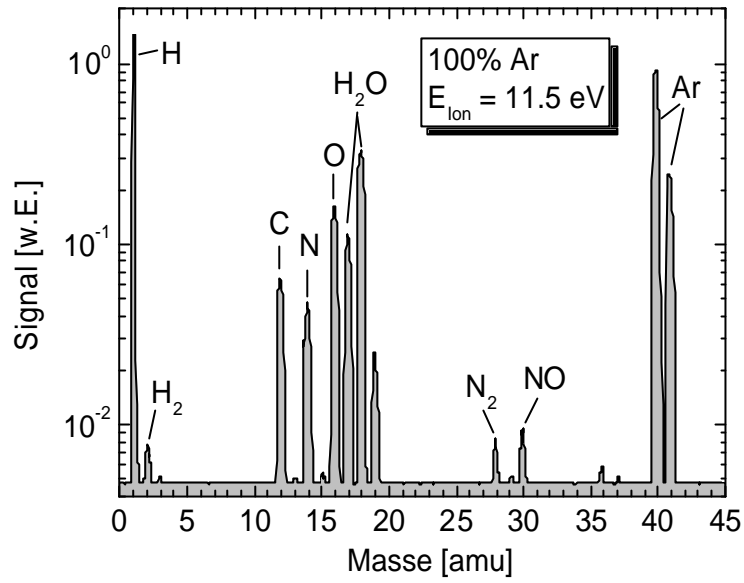
ausmacht. Außer bei  $\text{H}_2\text{O}$  ist die Konzentration von Molekül-Ionen sehr gering. Da das Spektrum unkalibriert ist, werden die Konzentrationen nicht korrekt wiedergegeben. Berücksichtigt man die Kalibrierung, so beträgt der Anteil der Verunreinigungen wenige Prozent, ist also vernachlässigbar.



**Abbildung 5.35:** Zeitlicher Verlauf der Emissivität verschiedener Verunreinigungen, Erosionsprodukte und das Hintergrundgas für 100% Ar auf Grafit normiert auf den ersten Messwert, bei 20 Pa und 250 W ( $T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 30 \text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.36:** Zeitlicher Verlauf der Emissivität verschiedener Verunreinigungen, Erosionsprodukte und das Hintergrundgas für 10%  $\text{D}_2/\text{He}$  auf Grafit normiert auf den ersten Messwert, bei 20 Pa und 250 W ( $T_{\text{Probe}} = 500 \text{ K}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 30 \text{ eV}$ ).

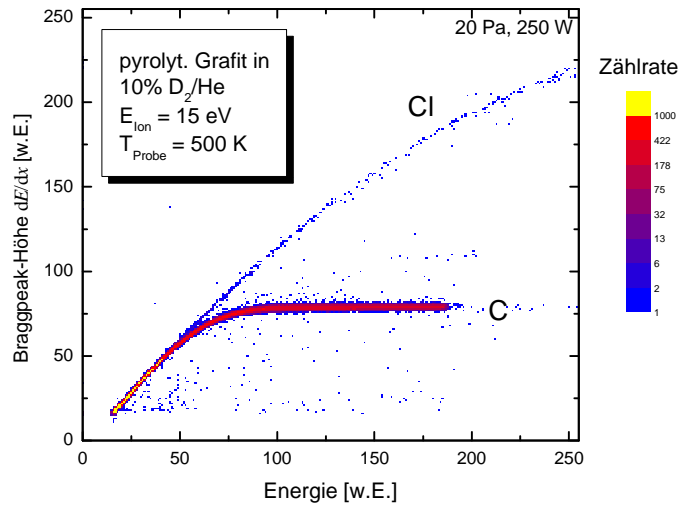


**Abbildung 5.37:** Massenspektrum von positiven Ionen mit einer Energie von 11.5 eV eines 100% Ar-Plasmas bei 20 Pa und 250 W. Das Spektrum ist unkalibriert.

## 5.8 Oberflächenanalyse mit ERDA

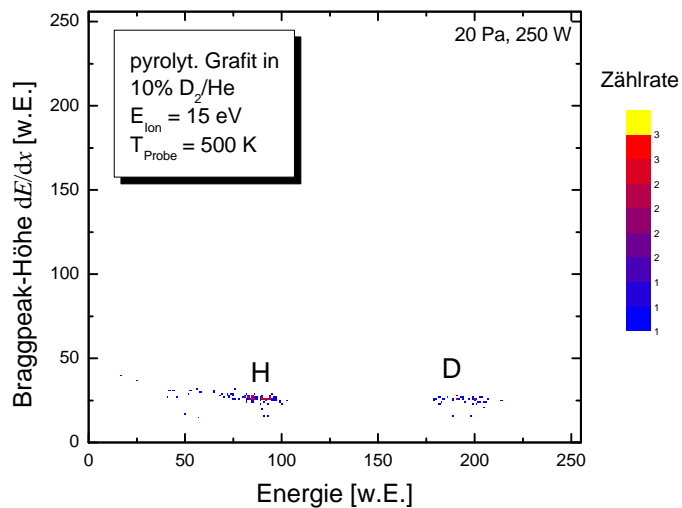
In diesem Kapitel soll die Zusammensetzung der beim Erosionsprozess entstehenden Kohlenwasserstoffschicht ermittelt werden. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Rolle von Verunreinigungen gelegt, da die verwendete Methode sehr sensitiv für die erwarteten Spezies wie Sauerstoff oder Stickstoff ist. Die Zusammensetzung einer Oberfläche kann tiefeaufgelöst mittels ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ermittelt werden. Dabei werden schwere energetische Ionen auf eine Oberfläche geschossen und Zahl und Energie von aus der Probe herausgestreuten Atomen unter einem festen Winkel gemessen. Die Energie der Atome ist dabei von der Tiefe abhängig, in der der Streuprozess stattfindet, da die Teilchen in der Probe abgebremst werden. Daraus kann dann ein Tiefenprofil für jede Spezies ermittelt werden [Behrisch92]. Diese Methode kann nur Atome, die eine geringere Masse als die einfallenden Ionen besitzen, detektieren. Die hier vorgestellten Messungen wurden am Forschungszentrum Rossendorf mit 35 MeV  $\text{Cl}^+$  Ionen unter einem Winkel von  $30^\circ$  durchgeführt. Als Detektor wird eine Bragg-Ionisationskammer verwendet, die in [Hentschel89] und [Assmann92] näher beschrieben ist. Der maximale Wert des Energieverlustes  $dE/dx$ , d.h. die Höhe des Braggpeaks hängt von der Kernladungszahl der einfallenden Atome ab. Durch Anpassung des Detektorausgangssignals mit zwei Zeitkonstanten kann die Energie und die Höhe des Braggpeaks simultan bestimmt werden. Während einer Messung werden 2D-Spektren aufgenommen, bei denen die Braggpeakhöhe in Abhängigkeit von der Energie dargestellt ist. Die Genauigkeit der Methode ist durch die Oberflächenrauigkeit der untersuchten Oberfläche begrenzt. Je rauer die Oberfläche, desto ungenauer ist die Tiefenauflösung, da sich der Winkel der Oberfläche zum einfallenden Ionenstrahl ändert und so die Beziehung zwischen Energieverlust der gestreuten Atome und Tiefe verloren geht. Für die Untersuchungen wurde daher hoch orientierter pyrolytischer Grafit verwendet, dessen Kristallebenen parallel zur Oberfläche verlaufen. Die Proben wurden für eine Stunde dem Plasma ausgesetzt, damit die Erosion insgesamt klein bleibt, sich die Oberfläche aber schon im Gleichgewicht mit dem Plasma befindet. Die Proben waren einem Deuterium/Helium-Plasma ausgesetzt. Variiert wurde die Ionenenergie.

In Abbildung 5.38 ist ein 2D-Spektrum gezeigt. Zu sehen ist das starke Signal von Kohlenstoff bei einer Braggpeak-Höhe von etwa 75 sowie das der reflektierten Chlor-Atome, das in etwa die Winkelhalbierende bildet. Andere Spezies konnten hier nicht nachgewiesen werden.

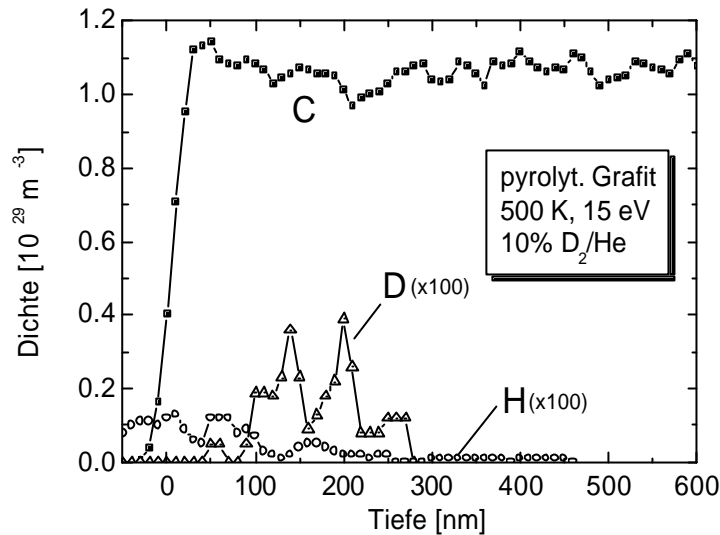


**Abbildung 5.38:** ERDA 2D-Spektrum einer Probe aus pyrolytischem Grafit, die einem Deuteriumplasma ausgesetzt war.

Der für diese Aufnahme verwendete Detektor ist jedoch nicht sensitiv für Wasserstoff und Deuterium. In Abbildung 5.39 ist ein 2D-Spektrum der gleichen Probe aufgetragen, das mit einem speziell für Wasserstoff und Deuterium konzipierten Detektor aufgenommen wurde. Aus der Kombination beider Aufnahmen lassen sich Tiefenprofile für jede Spezies gewinnen, deren Masse geringer als die der einfallenden Cl-Ionen ist. Dies ist für die verwendete Probe in Abbildung 5.40 für eine Ionenenergie von 15 eV dargestellt.

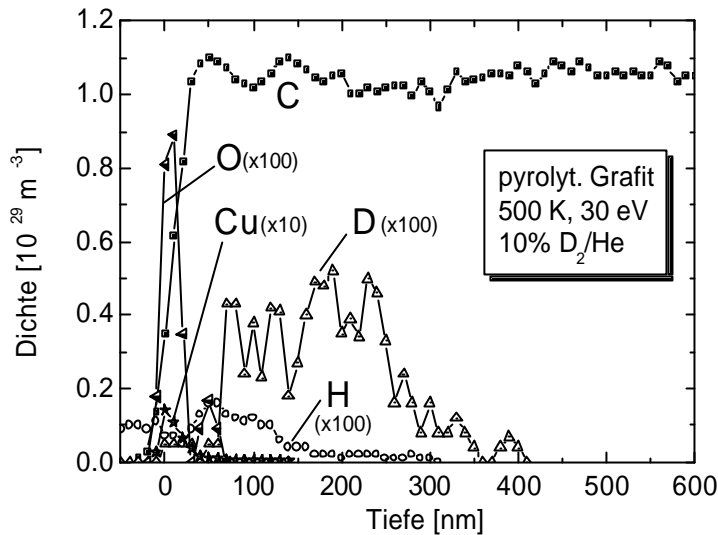


**Abbildung 5.39:** ERDA 2D-Spektrum einer Probe aus pyrolytischem Grafit, die einem Deuteriumplasma ausgesetzt war, aufgenommen mit dem für Wasserstoff und Deuterium sensitiven Detektor.



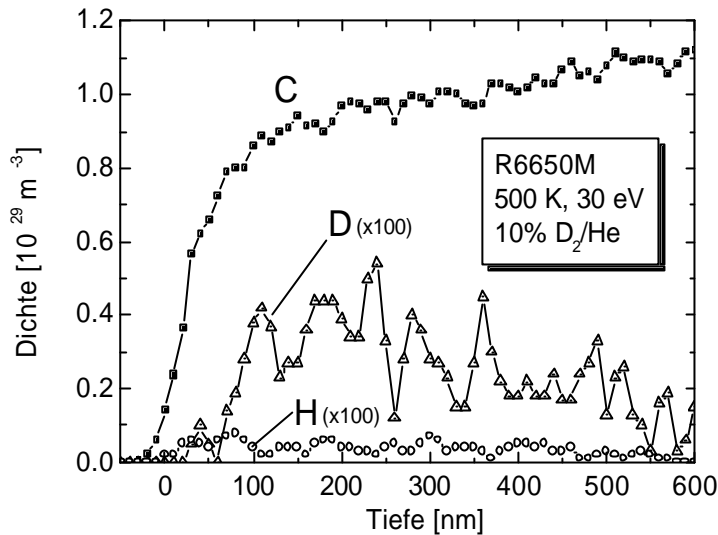
**Abbildung 5.40:** Tiefenprofil (errechnet aus den 2D-Spektren in Abb. 5.18 und Abb. 5.19) von pyrolytischem Grafit nach Plasmabehandlung ( $t = 1\text{ h}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 15\text{ eV}$ ).

Sowohl Wasserstoff als auch Deuterium sind in der Probenoberfläche eingebaut. Verunreinigungen wie Stickstoff oder Sauerstoff konnten nicht nachgewiesen werden. Die Eindringtiefe beträgt für Deuterium etwa 300 nm. Diese liegt weit über der Eindringtiefe der Ionen, die bei etwa 5 nm liegt [Hopf03a]. Dies rührt daher, dass die Oberfläche bereits nach einer Stunde Plasmabeschuss eine deutliche Rauigkeit aufweist, die in der Größenordnung der beobachteten Eindringtiefe liegt. Aus den Profilen erhält man für Deuterium eine Flächendichte von  $3.4 \times 10^{19}\text{ at/m}^2$  und für Wasserstoff  $2.2 \times 10^{19}\text{ at/m}^2$ . Die Messung ergibt, dass der Anteil von D zu C etwa  $1/850 \approx 0.12\%$  beträgt. Für H/C finden sich in der Literatur Werte zwischen 0.3% und 42% abhängig von der Oberflächentemperatur [Liang03] [Brice82] [Möller88] [Möller89], die allerdings für höhere Ionenenergien ab etwa 100 eV gelten. Um den Einfluss der Ionenenergie bestimmen zu können, wurde eine weitere Probe bei 30 eV und sonst gleichen Parametern untersucht. Das Tiefenprofil ist in Abbildung 5.41 dargestellt.

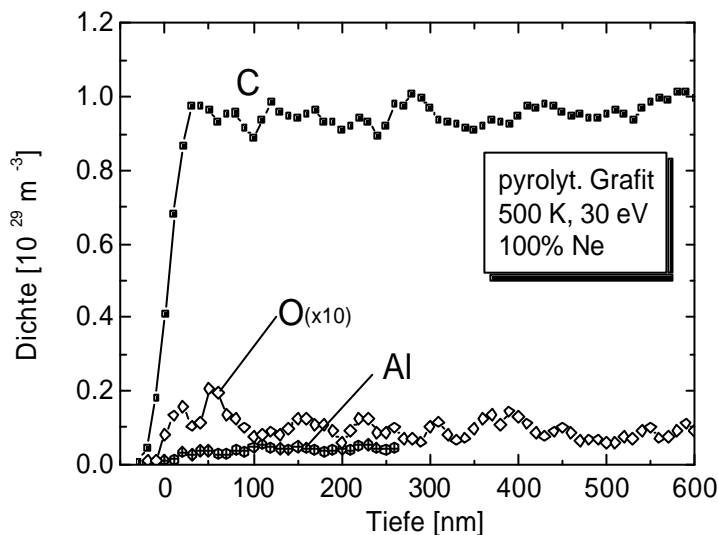


**Abbildung 5.41:** Tiefenprofil von pyrolytischem Grafit nach Plasmabehandlung ( $t = 1\text{ h}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 30\text{ eV}$ ).

Bei 30 eV Ionenenergie steigt sowohl die Eindringtiefe von D auf etwa 400 nm, als auch das Verhältnis D/C, das hier etwa  $1/450 \approx 0.22\%$  beträgt. Zusätzlich wurde auf der Oberfläche noch eine dünne Schicht mit Cu und O nachgewiesen. Dabei handelt es sich um CuO, das von den für diese Messungen verwendeten Kupferhalterungen auf dem Probenhalter stammt und durch Zerstäubung freigesetzt wurde, da man sich bei 30 eV Ionenenergie bereits oberhalb der Schwellenergie für physikalische Zerstäubung von Kupfer durch Wasserstoff und Helium befindet. Die Flächendichte für Deuterium beträgt  $9.0 \times 10^{19}\text{ at/m}^2$  und für Wasserstoff  $2.4 \times 10^{19}\text{ at/m}^2$ . Die Profile und Konzentrationen von Wasserstoff sind in beiden Fällen ähnlich, was auf eine konstante Wasserstoffdichte im Plasma durch Verunreinigungen hinweist. H/C beträgt in beiden Fällen  $\sim 0.07\%$ . Um den Anteil an gebundenem Deuterium der in dieser Arbeit verwendeten Grafitproben zu bestimmen, wurde zusätzlich eine R6650M-Probe untersucht, die sich über einen Zeitraum von 4 Stunden in einem Deuteriumplasma (10% D<sub>2</sub>/He, 20 Pa, 250 W,  $E_{\text{Ion}} = 30\text{ eV}$ ,  $T_{\text{Probe}} = 500\text{ K}$ ) befand. Abbildung 5.42 zeigt das resultierende „Tiefenprofil“. Aufgrund der großen Oberflächenrauigkeit kann keine Aussage über die Dicke der aC:D-Schicht getroffen werden. Durch Integration kann jedoch der prozentuale Anteil von D und H angegeben werden, der eine Zusammensetzung von 99.66 at% C, 0.3 at% D und 0.04 at% H ergibt. Auch bei dieser Probe konnten keine weiteren Spezies nachgewiesen werden, so dass man folgern kann, dass Verunreinigungen wie Wasser oder Stickstoff für die Schichtbildung und damit die Erosion vernachlässigbar sind.



**Abbildung 5.42:** Tiefenprofil von polykristallinem Grafit nach Plasmabehandlung ( $t = 4\text{ h}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 30\text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.43:** Tiefenprofil von pyrolytischem Grafit nach einem reinen Neonplasma ( $t = 1\text{ h}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 30\text{ eV}$ ).

Zum Vergleich wurde eine weitere Probe des pyrolytischen Grafits einem reinen Edelgasplasma, hier Neon, ausgesetzt. In diesem Fall sollten Verunreinigungen detektiert werden, da bei Proben, die reinen Edelgasplasmen ausgesetzt waren eine deutliche Nettoerosion festgestellt wurde (siehe Kapitel 5.7). Weil man im Falle von Neon deutlich unter der Schwellenergie für physikalische Zerstäubung (69.6 eV) liegt, erfolgt die Erosion durch chemische Zerstäubung mit H-, O- und N-Radikalen. Dabei können O und N in Wasserstoffplasmen vernachlässigt werden, da diese Radikale effektiv mit dem Wasserstoff im Plasma reagieren und die Reaktionsprodukte abgepumpt werden. In Abbildung 5.43 ist das Tiefenprofil dieser Probe dargestellt. Es konnten große Konzentrationen von Sauerstoff und Aluminium nachgewiesen werden. Die Oberflächenrauigkeit ist aufgrund der großen

festgestellten Eindringtiefe vergleichsweise hoch. Sauerstoff (0.9 at%) konnte bis etwa 730 nm nachgewiesen werden, Aluminium (4.2 at%) bis 260 nm. Das ist aber in beiden Fällen die Nachweisgrenze, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Schicht dicker ist. Wasserstoff wurde nicht festgestellt. Eine mögliche Quelle von Aluminium im Reaktor sind die äußeren Stützen der Sichtfenster, die 5 mm außerhalb der Reaktorkammer beginnen sowie die Borosilikatplatte, die zu etwa 8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält. Sauerstoff kann zusätzlich durch Dissoziation von  $\text{H}_2\text{O}$  erzeugt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Verunreinigungen in den in dieser Arbeit untersuchten Wasserstoff/Heliumplasmen bei der Bildung der Oberflächenschicht und somit für die Betrachtung der Erosionsprozesse vernachlässigbar sind. Im Falle von Deuteriumplasmen bildet sich eine dünne a-C:D-Schicht, mit einem geringen Deuteriumanteil, der von der Ionenenergie abhängt und im Bereich von ~0.2% liegt. Der Wasserstoffanteil ist davon unabhängig und beträgt etwa 0.07%. In reinen Edelgasplasmen tragen Verunreinigungen wesentlich zur Erosion von Kohlenstoffmaterialien bei und lagern sich an der Oberfläche an. Die gemessenen Schichtdicken stellen eine obere Grenze dar, da die Oberflächenrauigkeit die Genauigkeit der Methode bestimmt.



## 5.9 Deuteriumemission aus Kohlenstoff

In diesem Kapitel wird eine Methode vorgeschlagen, einen Anhaltspunkt über den Wasserstoffgehalt einer Kohlenstoffoberfläche in einem Erosionsplasma spektroskopisch ermitteln zu können. Dabei kann auch der Einfluss von Verunreinigungen auf die Erosionseigenschaften von Wasserstoffplasmen sowie von Edelgasplasmen abgeschätzt werden.

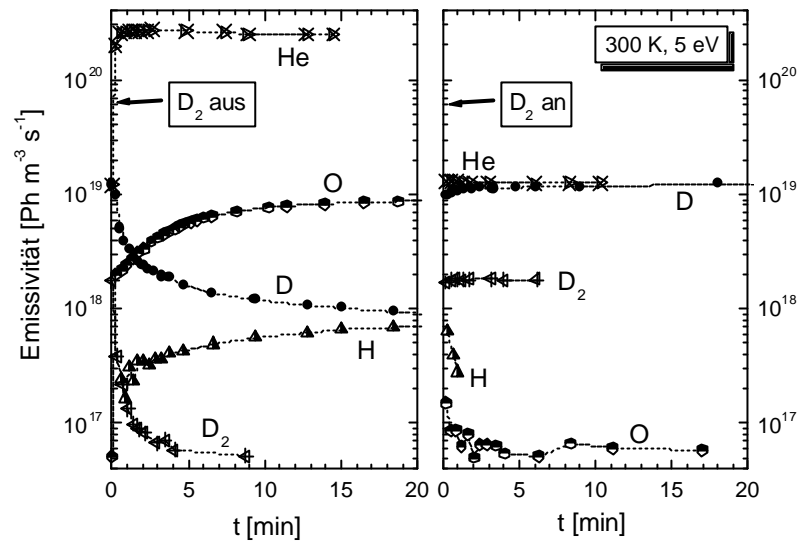
Bei der Wechselwirkung eines Wasserstoffplasmas mit einer Kohlenstoffoberfläche wird einfallender Wasserstoff an der Oberfläche absorbiert. Atomarer Wasserstoff kann dabei sowohl physisorbiert als auch chemisorbiert werden. Letzteres geschieht durch Anlagerung an offenen Bindungsplätzen des Kohlenstoffs, die durch einfallende Ionen entstehen, also beim Prozess der chemischen Zerstäubung. ERDA-Messungen (siehe Kapitel 5.8) zeigen, dass die so entstandene Kohlenwasserstoffschicht eine Dicke von maximal 300 bis 400 nm besitzt, abhängig von der Ionenenergie. Ebenso variiert der Wasserstoffgehalt der Schicht. Molekularer Wasserstoff reagiert nicht mit der Oberfläche, kann aber aufgrund der Porosität von polykristallinem Grafit in die Poren diffundieren und dort gespeichert werden. Der für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendete Grafit R6710 hat eine Porosität von etwa 10% bei Porengrößen von durchschnittlich 0.6  $\mu\text{m}$ .

Um einen Anhaltspunkt über den Wasserstoffgehalt einer solchen Schicht zu erhalten, wurde die Freisetzung von Wasserstoff aus einer Kohlenstoffprobe, die einem Wasserstoff/Helium-Plasma ausgesetzt war, emissionsspektroskopisch untersucht. Um den aus der Probe kommenden Wasserstoff von solchem aus Verunreinigungen durch Wasser in der Vakuumkammer unterscheiden zu können, wurden die Messungen mit Deuterium durchgeführt. Auf den Proben wurde ein Deuterium/Helium-Plasma für etwa eine Stunde gebrannt, damit sich die Oberfläche im Gleichgewicht mit dem Plasma befand. Nach dieser Zeit ist die Erosionsausbeute bei konstantem Fluss auf die Probe in jedem Fall konstant (siehe Kapitel 5.2). Danach wurde die Wasserstoffzufuhr abgestellt und somit ein reines Heliumplasma auf die Probe gebrannt. Das gebundene Deuterium wird durch chemische Erosion oder Zerstäubung (wenn die Ionenenergie größer als die Schwellenergie ist) aus der Oberfläche gelöst. Ferner ist die emissionsspektroskopische Untersuchung durch das Plasma überhaupt erst möglich. Mit Hilfe der OES wurde nach dem Abstellen des Deuteriums die Strahlung verschiedener Spezies zeitaufgelöst ermittelt, wobei die Auflösung mit dem vorhandenen spektroskopischen System etwa 20 s pro Messpunkt beträgt. In Tabelle 5.6 sind die gemessenen Spezies mit den zugehörigen Emissionslinien bzw. -banden tabelliert. Unterteilt werden diese dabei noch in drei Kategorien: zum Wasserstoffinventar gehörige Spezies (a), Erosionsprodukte (b) und Verunreinigungen des Plasmas (c).

Spezies	Linie / Bande	$\lambda$ [nm]	Kategorie
D <sub>2</sub>	Fulcher ( $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$ ) 0-0 Q2	600.3	a
D	Balmer D <sub><math>\gamma</math></sub>	434	a
H	Balmer H <sub><math>\gamma</math></sub>	434	c
CD	Gerö ( $A^2\Delta - X^2\Pi$ )	431	b
CH	Gerö ( $A^2\Delta - X^2\Pi$ )	431	b
C <sub>2</sub>	Swan ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ )	516	b
O	$3p^5P - 3s^5S$	777	c
He	$3^1S - 2^1P$	728	Hintergrund

**Tabelle 5.6:** Untersuchte Spezies mit Emissionslinien bzw. –banden. Kategorie (a): Wasserstoffinventar, (b): Erosionsprodukte und (c): Verunreinigungen des Plasmas.

In Abbildung 5.44 ist der zeitliche Verlauf verschiedener Emissionslinien und –banden für den Fall, dass Deuterium abgeschaltet wurde (linke Seite) und danach Deuterium wieder zugeführt wurde (rechte Seite), aufgetragen. Gezeigt sind jeweils die ersten 20 Minuten nach Ein- bzw. Ausschalten des Deuteriums. Zunächst fällt auf, dass die gemessene Strahlung im reinen Heliumplasma eine zeitliche Variation über den gesamten Zeitraum aufweist, wohingegen im D<sub>2</sub>/He-Mischplasma die Emission nach einer kurzen Stabilisierungsphase konstant ist. Einzig die Heliumlinie ist in beiden Fällen konstant. Die Emission von atomarem und molekularem Deuterium nimmt nach dem Abschalten des Deuteriumzuflusses ab, wohingegen die Emission von Wasserstoff oder Sauerstoff mit der Zeit zunimmt. Dies deutet auf eine Verunreinigung des Reaktors durch Wasser hin. Molekularer Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Wird anschließend dem Heliumplasma wieder Deuterium zugeführt, ist die Emission von Deuterium und Helium nach weniger als einer Minute konstant. Die Signale von Sauerstoff und Wasserstoff fallen in dieser Zeit sehr stark ab, wobei atomarer Wasserstoff nach dieser Zeit nicht mehr spektroskopisch nachweisbar ist.

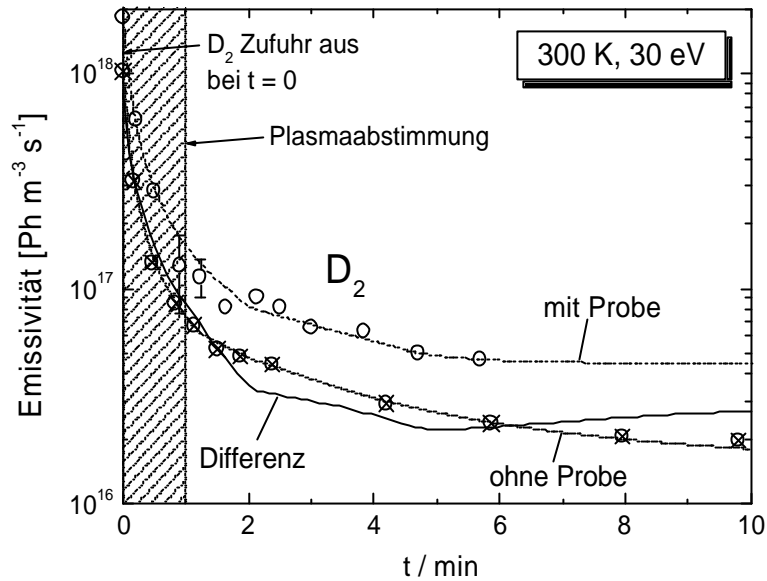


**Abbildung 5.44:** Zeitlicher Verlauf einiger gemessener Emissionslinien nach Abschalten des Deuteriumzuflusses (linke Seite) bzw. nach Zuschalten von Deuterium nach einer Stunde reinem Heliumplasma (rechte Seite).

Die gemessenen Intensitäten stammen von Teilchen, deren Quelle sich im gesamten Reaktorvolumen befinden kann. Da der Einfluss der Probe bestimmt werden soll, müssen die erhaltenen Werte noch um eine Leermessung korrigiert werden. Das gesamte Messprogramm wurde darum ohne eingebaute Probe durchgeführt. Die zeitlichen Verläufe wurden anschließend angepasst, da die Zeitabstände der einzelnen Messpunkte nicht gleich waren, und anschließend voneinander abgezogen. Dies ist in Abbildung 5.45 dargestellt. Das so erhaltene Differenzsignal wurde für die folgenden Auswertungen verwendet.

Variiert wurden die Ionenenergie und die Substrattemperatur. Mit steigender Ionenenergie wächst der Ionenfluss auf die Probe, steigt die Eindringtiefe der Ionen in die Oberfläche und erhöht sich die Anzahl der Stöße, die ein Ion in der Schicht vollführt. Mit der Temperatur ändern sich chemische Prozesse der Oberfläche (siehe Kapitel 2). Die Austrittsarbeit gebundener Teilchen sinkt und die Diffusion aus bzw. auf der Oberfläche steigt mit Erhöhung der Temperatur, was zu einer erhöhten Freisetzung von physikalisch und chemisch gebundenen Teilchen führt. Dadurch erhöht sich der Beitrag der chemischen Erosion, da auf der Oberfläche gebundene Kohlenwasserstoffe verstärkt freigesetzt werden können. Andererseits sinkt möglicherweise die Eindringtiefe der chemischen Zerstäubung, da in der Oberfläche weniger Wasserstoff zur Verfügung steht.

Die folgenden Messungen wurden bei einer Substrattemperatur von 300 K bei Ionenenergien von 5 eV und 30 eV und mit 750 K bei 30 eV durchgeführt.

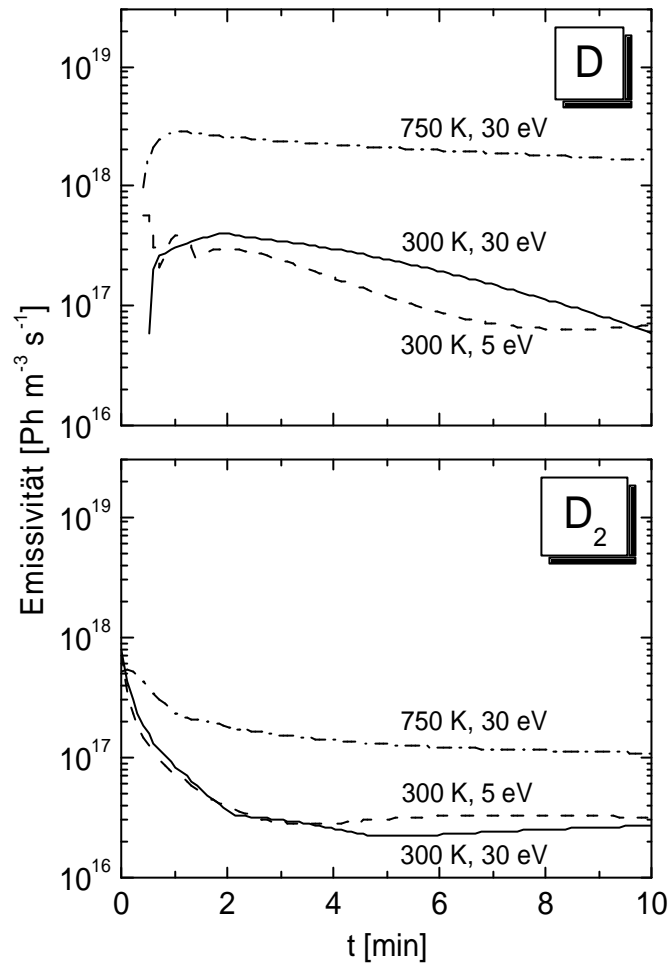


**Abbildung 5.45:** Bestimmung des Differenzsignals aus Anpassungen des Zeitverlaufs der Emissivität am Beispiel von  $D_2$  mit und ohne eingebaute Probe.

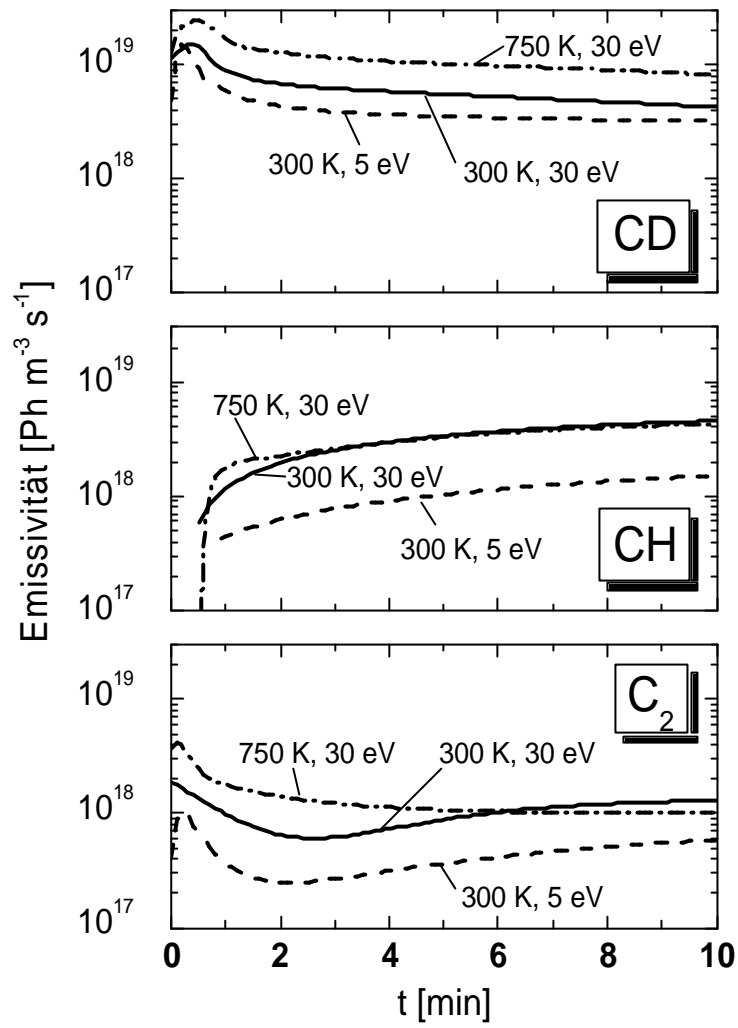
### 5.9.1 Strahlung

In den folgenden Abbildungen sind die Emissivitätsverläufe der gemessenen Spezies (ermittelt nach dem in Abb. 5.45 vorgestellten Verfahren) dargestellt: Abbildung 5.46 zeigt atomares und molekulares Deuterium, Abbildung 5.47 die Erosionsprodukte CD,  $C_2$  und CH, und Abbildung 5.48 die Verunreinigungen atomaren Wasserstoff und Sauerstoff. Zu beachten ist hierbei, dass innerhalb der ersten Minute das Plasma abgestimmt werden musste und damit die ersten Messpunkte einen größeren Fehler als die nachfolgenden Punkte aufweisen.

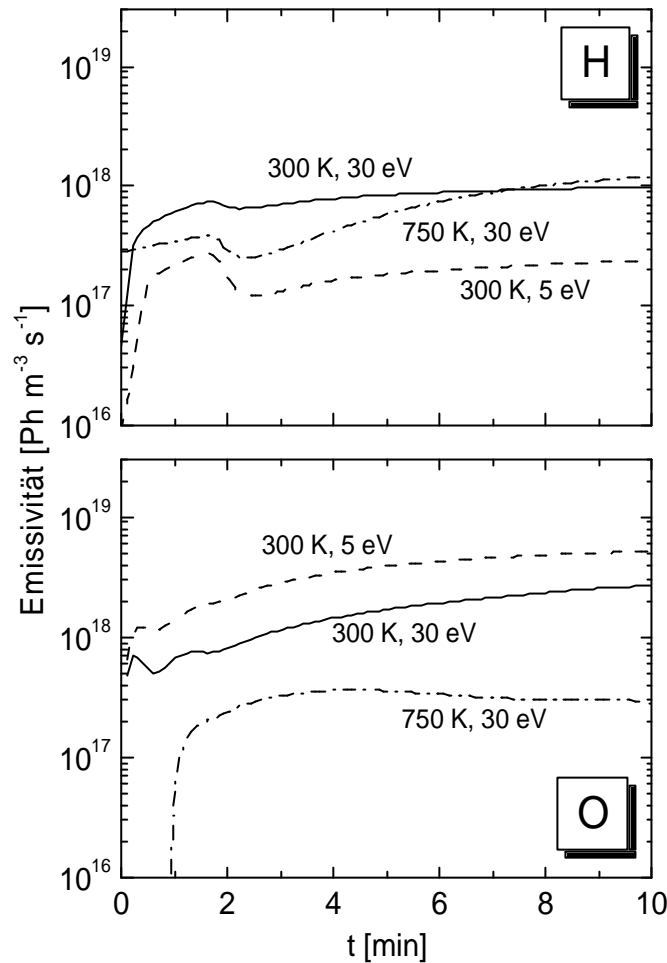
In diesem Abschnitt werden nur die Verläufe der Strahlung qualitativ beschrieben. Diskutiert werden die Ergebnisse im nächsten Kapitel. Nach Abschalten des Deuteriumzuflusses fällt die Strahlung von Deuterium wie erwartet kontinuierlich mit der Zeit. Der Absolutwert der Strahlung hängt im Wesentlichen von der Substrattemperatur ab. Lediglich bei atomarem Deuterium ist eine leichte Abhängigkeit von der Ionenenergie erkennbar. Die Emission von CD fällt ebenfalls mit der Zeit; der Absolutwert steigt mit Ionenenergie und Substrattemperatur. H und CH steigen mit der Zeit und zeigen keine Abhängigkeit von der Proben temperatur sondern nur von der Ionenenergie. Die  $C_2$ -Emission weist ein Minimum auf, dessen zeitliche Lage von der Substrattemperatur abhängt. Bei 750 K liegt dieses bei  $t > 10$  min. Der Absolutwert wird im Wesentlichen von der Ionenenergie beeinflusst. Die Strahlung von atomarem Sauerstoff steigt wie Wasserstoff mit der Zeit, wird aber mit zunehmender Ionenenergie und Temperatur kleiner.



**Abbildung 5.46:** Zeitliche Änderung der Emissivität von D und D<sub>2</sub> nach dem Abschalten des Deuteriumzuflusses.



**Abbildung 5.47:** Zeitliche Änderung der Emissivität von CD, CH und C<sub>2</sub> nach dem Abschalten des Deuteriumzuflusses.



**Abbildung 5.48:** Zeitliche Änderung der Emissivität von H und O nach dem Abschalten des Deuteriumzuflusses.

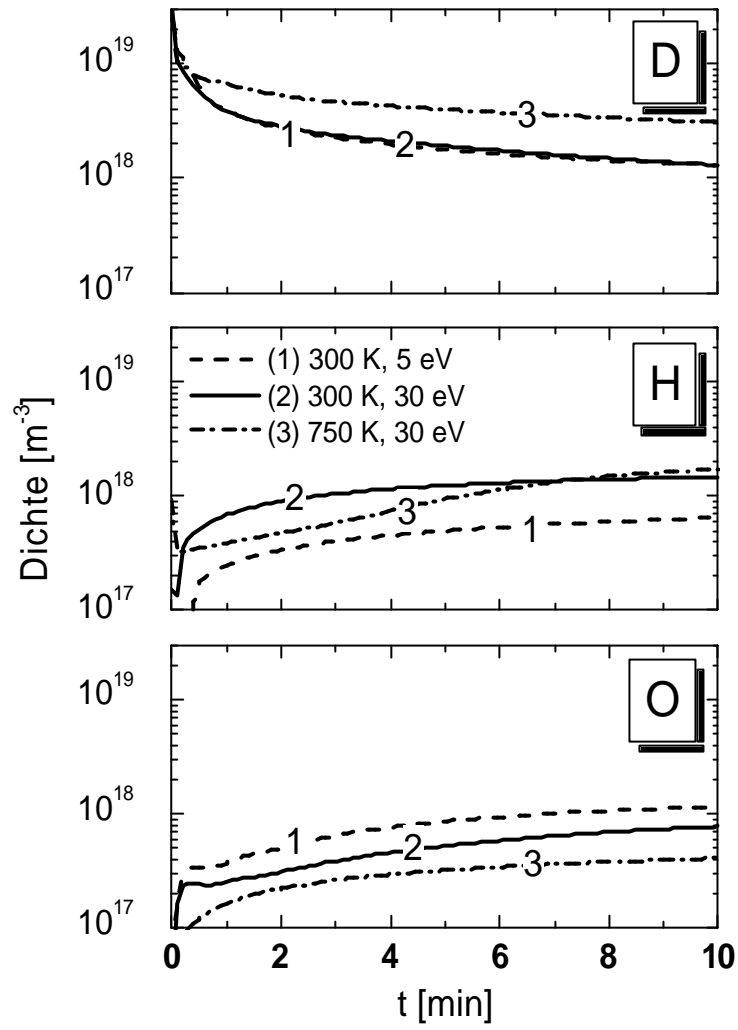
### 5.9.2 Dichten

Aus den Emissivitäten kann nun über ein Koronagleichgewicht die Dichte der jeweiligen Spezies berechnet werden. Die Elektronentemperatur wurde aus der Heliumlinie und die Elektronendichte aus der Langmuir-Sonde bestimmt. Die verwendeten Emissionsratenkoeffizienten sind in Anhang 2 aufgetragen.

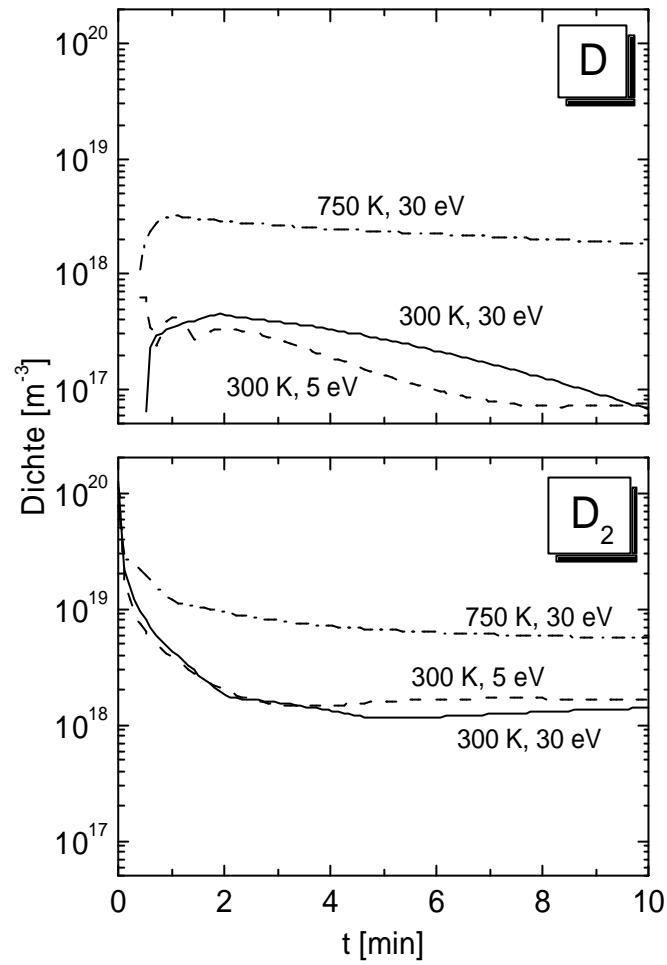
Zunächst sollen die Dichten von atomarem Deuterium und von Verunreinigungen betrachtet werden, um den zeitlichen Verlauf der Erosionsprodukte zu verstehen. In Abbildung 5.49 sind neben der Dichte von atomarem Deuterium die von atomarem Wasserstoff und Sauerstoff aufgetragen. Bestimmt wurden die Dichten aus der Emissivität ohne Abzug der Leermessung, da die Erosionsprodukte  $\text{CD}_y$ ,  $\text{CH}_y$ ,  $\text{C}_2\text{H}_y$  und  $\text{C}_2\text{H}_y$  durch Erosion von Teilchen aus dem gesamten Volumen, unabhängig von deren Quelle entstehen. Die Strahlung von CD verläuft analog zur Dichte von D, d.h. sie fällt mit der Zeit ab. Da ab einer Oberflächentemperatur von etwa 600 K die thermisch aktivierte Desorption von chemisch

gebundenem Wasserstoff auf der Oberfläche begünstigt ist, ist die Dichte von atomarem Deuterium und damit die Strahlung von CD bei der 750 K-Messung erhöht. Die gesamte Dichte wird um einen Faktor 2.3 erhöht; nach Abzug der Leermessung vergrößert sich dieser Faktor auf etwa 10. Bei 300 K ist die Dichte unabhängig von der Ionenenergie, was darauf schließen lässt, dass hier die Hauptquelle für atomares Deuterium nicht auf der Oberfläche liegt. Der Einfluss wird erst sichtbar, wenn die Leermessung berücksichtigt wird. Die so erhaltene Dichte ist in Abbildung 5.50 oben dargestellt und zeigt jetzt einen Einfluss der Ionenenergie und das gleiche zeitliche Verhalten wie die CD-Strahlung. Die erhöhte Dichte bzw. Strahlung mit höherer Ionenenergie wird durch eine größere Anzahl von Stößen, die ein Ion durchführen kann, verursacht. Es entstehen mehr offene Bindungen auf der Oberfläche, die mit atomarem Deuterium besetzt werden können. Die Dichte von atomarem Wasserstoff ist wie die CH-Strahlung im Wesentlichen unabhängig von der Oberflächentemperatur, steigt lediglich mit höherer Ionenenergie. Dies deutet darauf hin, dass atomarer Wasserstoff hauptsächlich von Verunreinigungen durch Wasser stammt und weniger chemisch in der Oberfläche gebunden ist. Darauf deuten auch Ergebnisse aus ERDA-Untersuchungen hin (Kapitel 5.8). Durch erhöhte Ionenenergie werden vermehrt physisorbierte Wassermoleküle von der Oberfläche freigesetzt und im Plasma dissoziiert. Im Widerspruch dazu sinkt bei atomarem Sauerstoff die Gesamtdichte sowohl mit steigender Ionenenergie als auch mit steigender Substrattemperatur. Das deutet darauf hin, dass jeweils weniger Sauerstoff auf der Oberfläche gebunden ist. Wasser kann also nicht die einzige Quelle von atomarem Wasserstoff sein. Allerdings konnten weder molekularer Wasserstoff noch molekularer Sauerstoff nachgewiesen werden. Der Verlauf der  $C_2$ -Strahlung kann durch eine Kombination der Verläufe der Dichten von D, H und O verstanden werden. In den ersten Minuten wird die Erosion durch chemische Zerstäubung mit D dominiert, dessen Rolle danach H bzw. O übernehmen. Vergleicht man die Dichten von atomarem und molekularem Deuterium, so sind beide hauptsächlich von der Substrattemperatur abhängig. Wie oben erwähnt, liegt die Dichte von D bei 750 K einen Faktor 10 über denen bei 300 K. Für  $D_2$  beträgt dieser Faktor immer noch 5. Der verwendete Grafit R6710 ist polykristallin und weist eine Porosität von etwa 10% mit Porengrößen von durchschnittlich  $0.6\ \mu\text{m}$  auf.  $D_2$  kann also in die Poren diffundieren und nach Abschalten des Zuflusses wieder freigesetzt werden. Da die Diffusion temperaturabhängig ist und das Deuterium in den Poren mit der Wand thermalisiert, tritt bei höherer Temperatur auch mehr  $D_2$  aus.

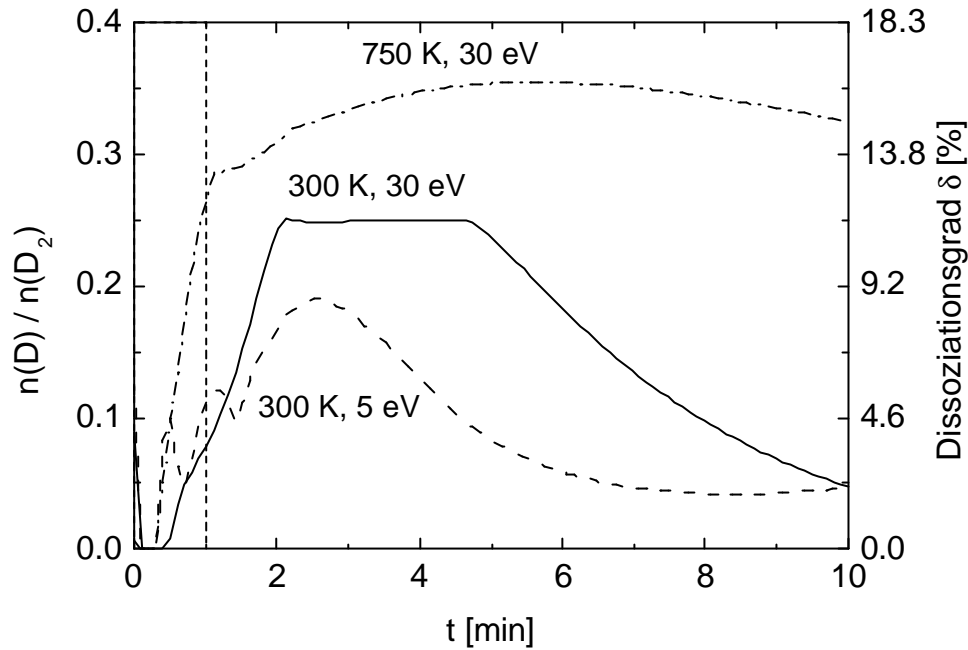




**Abbildung 5.49:** Zeitliche Änderung der Dichten von D, H und O nach dem Abschalten des Deuteriumzuflusses.



**Abbildung 5.50:** Zeitliche Änderung der Dichten von D und D<sub>2</sub> nach dem Abschalten des Deuteriumzuflusses.



**Abbildung 5.51:** Zeitliche Änderung des Dichteverhältnisses von D zu  $D_2$  nach dem Abschalten des Deuteriumzuflusses. An der rechten Achse ist der aus dem Verhältnis errechnete Dissoziationsgrad nach (68) angetragen.

Wird nun die Dichte von atomarem Deuterium zu der von molekularem ins Verhältnis gesetzt (Abbildung 5.51), erhält man ein Maximum über die Zeit, dessen Höhe und Breite mit steigender Temperatur und Ionenenergie zunimmt. Die Effektivität der Erosion durch das Heliumplasma steigt mit Erhöhung der Ionenenergie, die bei 30 eV im Bereich der Schwellenergie für physikalische Zerstäubung von D durch He liegen dürfte (Literaturwerte liegen hier nicht vor). Oberhalb von 600 K ist zusätzlich die Freisetzung von D begünstigt, so dass mit Hilfe des Absolutwertes keine Aussage über gebundenes D gemacht werden kann. Nimmt man an, dass die Erosionsrate für D jeweils konstant ist, ergibt sich aus der Breite der Maxima, dass mit steigender Ionenenergie und Substrattemperatur mehr Deuterium chemisch in der Oberfläche gebunden ist und somit auch die Dicke der entstandenen  $\alpha$ C:D-Schicht zunimmt. Dies bestätigen die Messungen mit ERDA. Der Anteil von D in C verhält sich dabei analog zur Erosionsrate im  $D_2$ /He-Plasma, d.h. mit steigender Erosionsrate erhöht sich die Anzahl der offenen Bindungen an der Oberfläche und damit der Anteil von D durch Passivierung. Das Dichteverhältnis kann in einen Dissoziationsgrad umgerechnet werden, der wie folgt definiert ist:

$$d = \frac{\frac{n(H)}{2}}{n(H_2) + \frac{n(H)}{2}} \quad (79)$$

dabei sind  $n(H)$  und  $n(H_2)$  die Dichten atomaren und molekularen Wasserstoffs. Der Dissoziationsgrad liegt hier zwischen etwa 8% und 15%, das bedeutet, dass etwa zehnmal mehr Deuterium in die Poren diffundiert, als an der Oberfläche gebunden ist. Dies erhöht möglicherweise die Eindringtiefe im Falle von Fusionsreaktoren, da es durch den Neutronenbeschuss zusätzlich zu Bindungsbrüchen und somit zu Wasserstoffanlagerung innerhalb des Materials führen kann.

## 5.10 Morphologie

Die Morphologie der Proben wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) (Philips/FEI XL-30 ESEM) gemessen, das mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ausgerüstet ist. Die erhaltenen Sekundär-Elektronen-Bilder (SE) zeigen die Morphologie der Oberfläche. Bei dotierten Proben kann durch Rückstreuung von 0.8 MeV und 4 MeV  $^4\text{He}$ -Ionenstrahlen (BSE) zwischen den Materialien unterschieden werden [Balden01], [Balden03]. Aufgrund der großen Oberflächenrauigkeit ist es in manchen Fällen erforderlich, die Proben zusätzlich mit EDX zu untersuchen, um Körner aus Kohlenstoff oder Dotierungen zu unterscheiden.

### 5.10.1 Undotierte Kohlenstoffproben

Bei den im Folgenden vorgestellten Proben handelt es sich ausschließlich um polykristallinen Grafit (R6650M). Soweit nicht anders erwähnt, befanden sich die Proben in Plasmen mit  $p = 20 \text{ Pa}$  und  $P_{\text{Eingang}} = 250 \text{ W}$  bei einer Probentemperatur von  $300 \text{ K}$  und einer durch Anlegen einer Vorspannung resultierenden Ionenenergie von  $30 \text{ eV}$ . Die Probenoberfläche vor der Plasmabehandlung zeigt Abbildung 5.52. Da die Proben nur abgeschliffen, aber nicht poliert sind, liegt die Oberflächenrauigkeit im Bereich einiger  $\mu\text{m}$ . Deutlich zu erkennen sind etwa 3 bis 5  $\mu\text{m}$  große Strukturen, die eine relativ homogene Verteilung über die Oberfläche zeigen.

### 5.10.2 Wasserstoff/Helium-Plasmen

Nach einem 10%  $\text{H}_2/\text{He}$ -Plasma zeigen sich bei höherer Auflösung Spitzen mit einem Durchmesser von etwa  $500 \text{ nm}$  (Abb. 5.53). Die Struktur der unbehandelten Probe ist verschwunden. Dafür zeigen sich 5 bis 10  $\mu\text{m}$  große Aushöhlungen. Diese treten stärker hervor, wenn der Wasserstoff durch Deuterium ersetzt wird (Abb. 5.54). Der Durchmesser der Spitzen wächst dabei auf etwa  $1 \mu\text{m}$  an. Dazwischen liegt die Mischung aus  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  (Abb. 5.55). Vergleicht man die drei Plasmen miteinander (Abb. 5.56), so fällt auf dass die Mischung der Gase auch eine Mischung der Morphologie ergibt. Bei den Spitzen findet sich sowohl der kleinere Durchmesser der 10%  $\text{H}_2/\text{He}$ -Probe als auch der größere aus dem 10%  $\text{D}_2/\text{He}$ -Plasma. Bei  $500 \text{ K}$  Substrattemperatur (Abb. 5.57) zeigt die Oberfläche deutlichere Erosionsspuren, die Rauigkeit nimmt zu. Es bilden sich etwa  $5 \mu\text{m}$  breite Aushöhlungen. Die Spitzen sind bei  $E_{\text{Ion}} = 15 \text{ eV}$  weniger stark ausgeprägt als bei  $30 \text{ eV}$ .

### 5.10.3 Wasserstoffplasmen

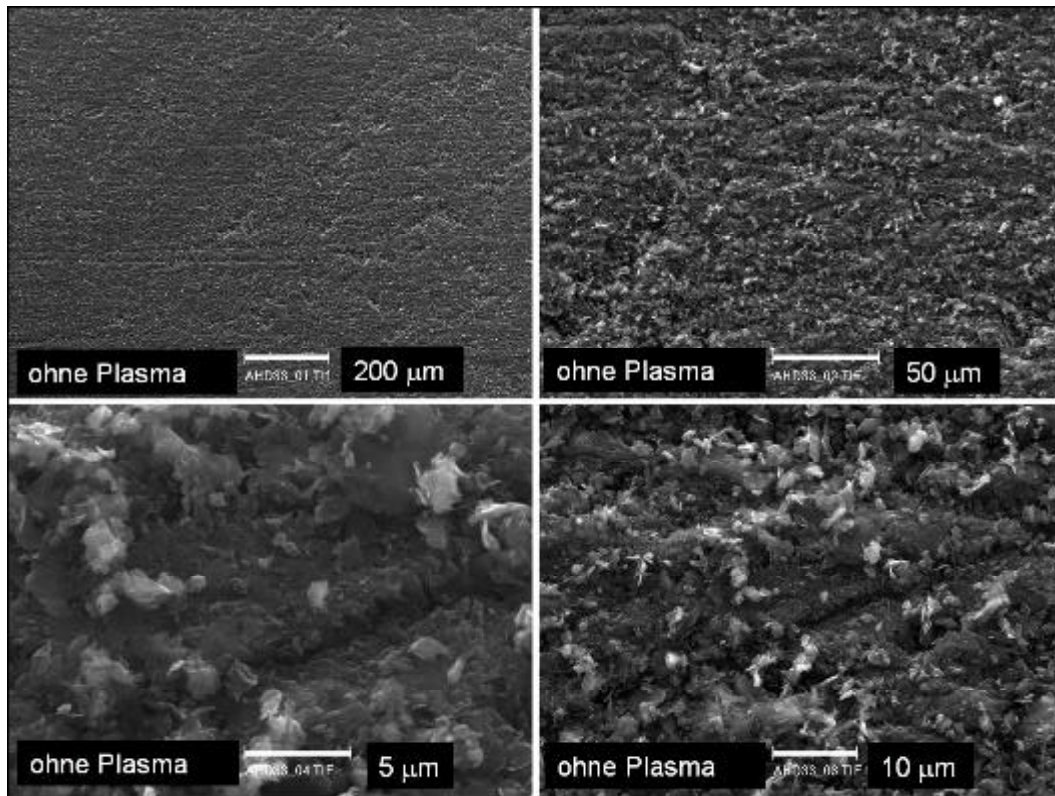
Reine Wasserstoff- bzw. Deuteriumplasmen (Abb. 5.58 und 5.59) zeigen bei 500 K die gleiche Morphologie wie die Mischungen mit Helium. Die Morphologie wird durch den Wasserstoff ausgebildet. Die Rauigkeit ist bei Deuterium stärker ausgeprägt als bei Wasserstoff, die Zahl der Aushöhlungen ist größer.

### 5.10.4 Edelgase

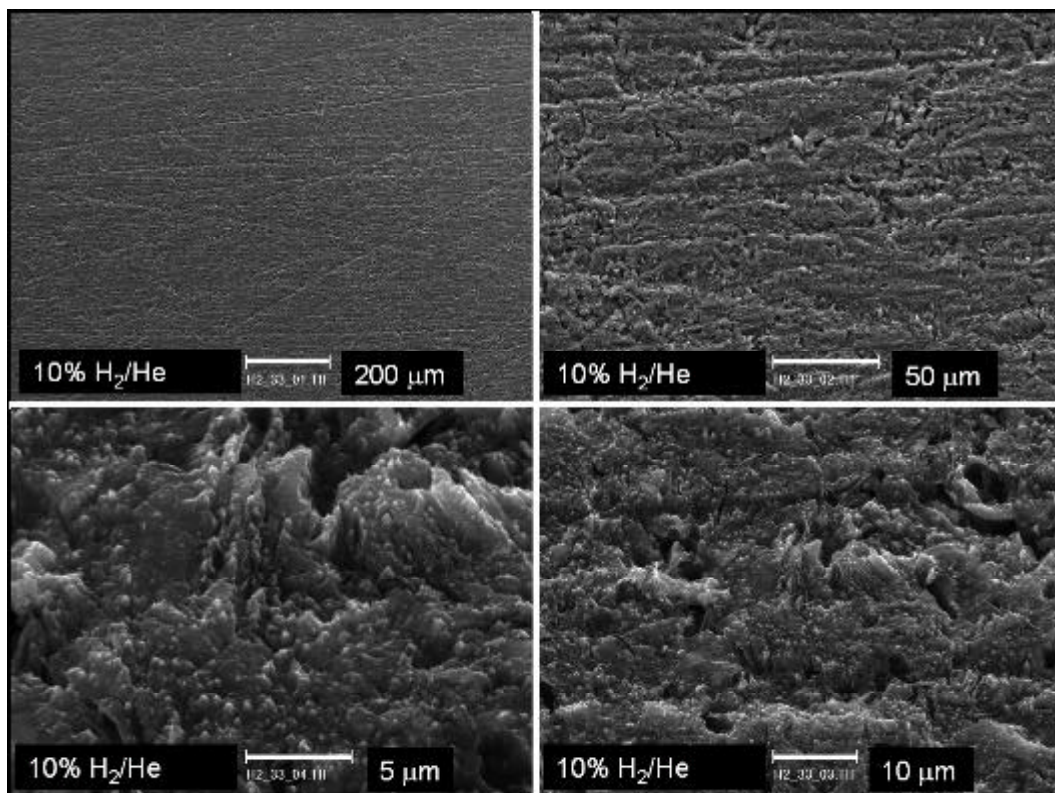
Die Erosion durch ein reines Heliumplasma ergibt eine vergleichsweise glatte Oberfläche (Abb. 5.60) gegenüber der H<sub>2</sub>/He-Mischung. Das obere Bild zeigt die stark aufgeraute Oberfläche der Wasserstoff-dominierten Erosion. Die Morphologie nach dem Heliumplasma (unteres Bild) ähnelt der Ausgangssituation vor der Plasmabehandlung. Die Kanten der Strukturen sind abgerundet. Die Erosion des Kohlenstoffs findet hauptsächlich durch physikalische Zerstäubung durch Verunreinigungen statt.

Wird bei der Wasserstoffmischung Helium durch Neon oder Argon ersetzt (Abb. 5.61), ändert sich die Morphologie nicht, obwohl deutlich unterschiedliche Erosionsraten beobachtet werden. Die Wahl des Hintergrundgases hat also keinen Einfluss auf die Struktur der Oberfläche.

Ein gänzlich anderes Bild ergeben reine Argon- oder Neonplasmen (Abb. 5.62 und 5.63). Im Falle des Argonplasmas bilden sich an der Oberfläche 3 bis 5 µm große Kohlenstoffkugeln aus. Dazwischen ist der Grafit als porige Fläche erodiert. Dabei hängt die Dichte der Kugeln von der Position auf der Oberfläche ab; sie nimmt von der Mitte (c,d) nach außen ab (a,b). Direkt am Rand bilden die Kugeln eine geschlossene Schicht, die abplatzen kann. Auf der Probe im Neonplasma bilden sich makroskopische fadenartige Strukturen, die bis zu einem Millimeter lang sind und aus Kohlenstoffkugeln von etwa 0.5 µm Durchmesser bestehen. In der Mitte ist die Oberfläche darunter wie glatt poliert, während die Morphologie zu den Ecken hin immer mehr der unbelasteten Oberfläche ähnelt. Bei beiden Proben wurde eine für das Auge gerade noch sichtbare hellere Grenzschicht des Plasmas knapp über der Oberfläche festgestellt, die bei den Helium- und Wasserstoffplasmen nicht vorhanden war.

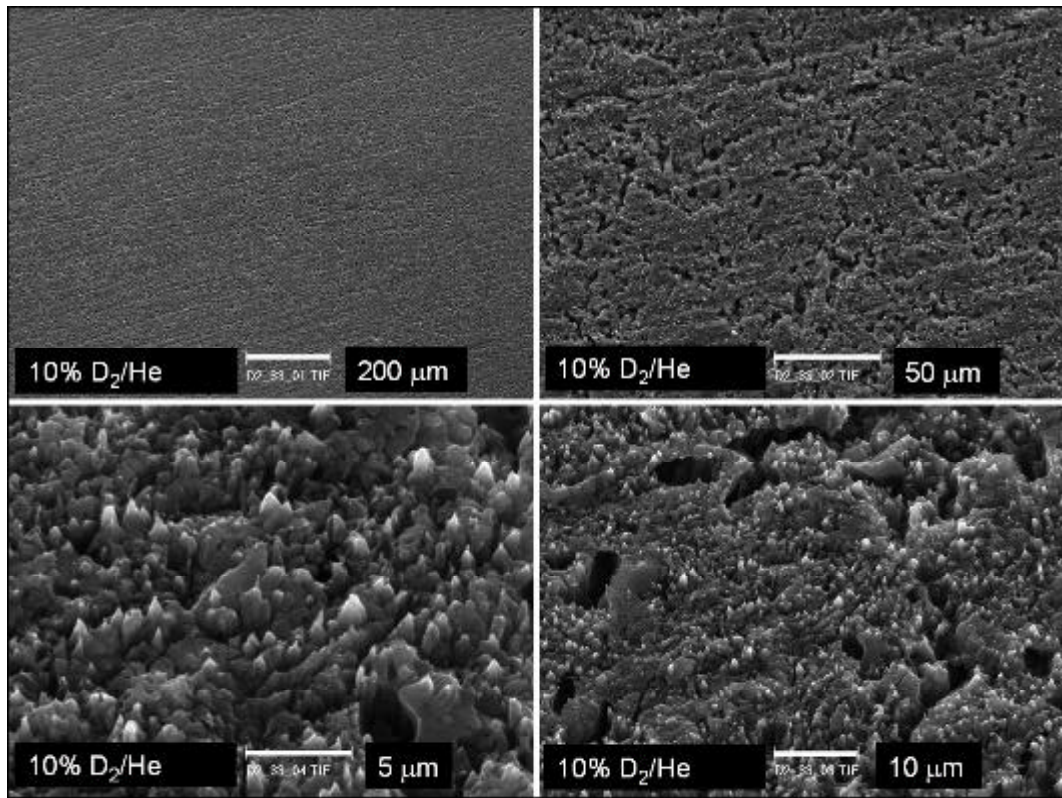


**Abbildung 5.52:** Vergrößerungsserie einer R6650M-Probe vor der Plasmabehandlung.

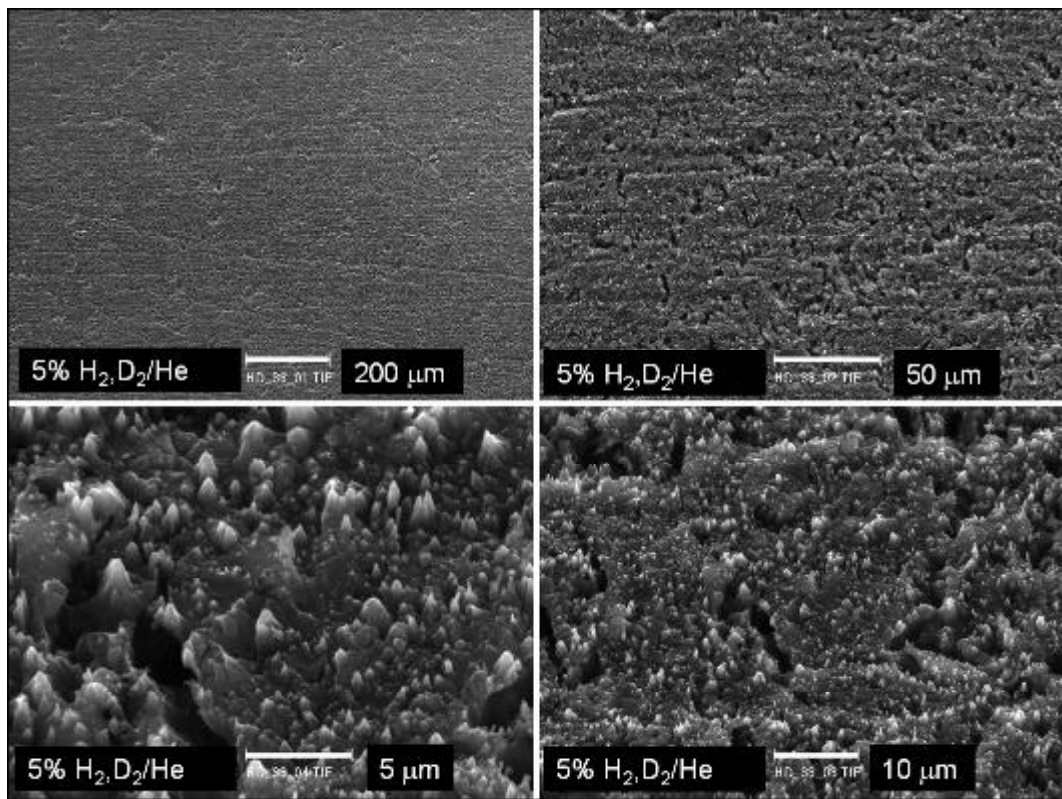


**Abbildung 5.53:** Vergrößerungsserie einer R6650M-Probe in 10% H<sub>2</sub>/He ( $T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 30 \text{ eV}$ ).



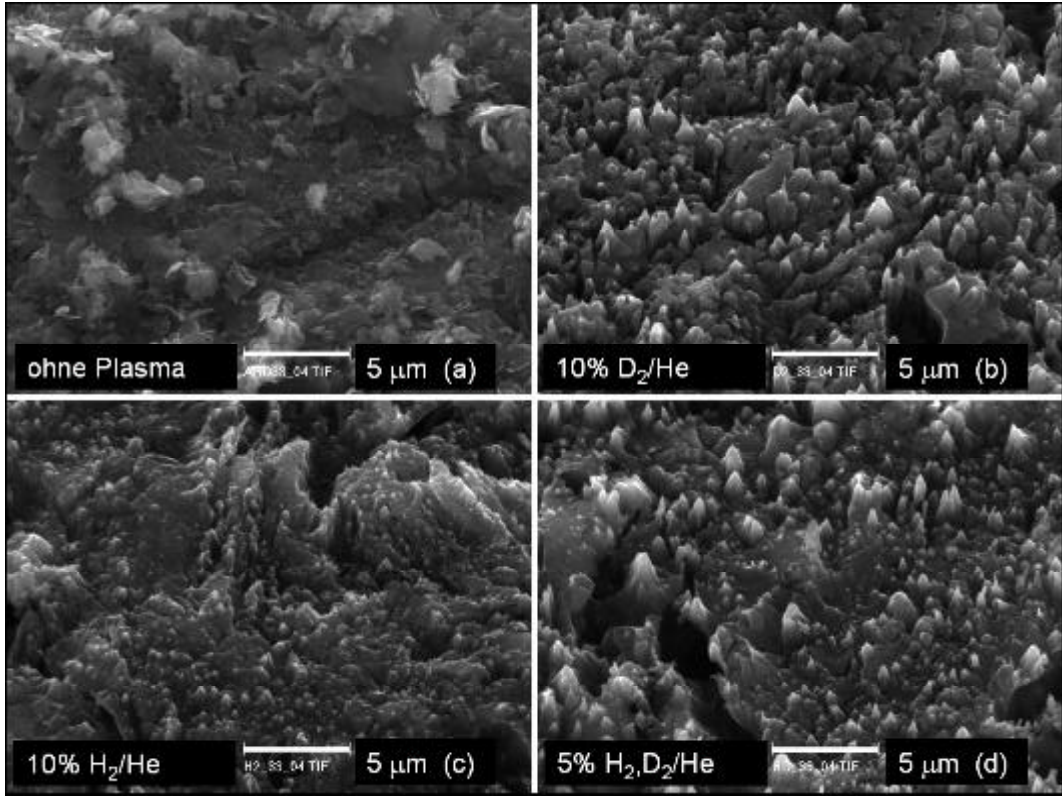


**Abbildung 5.54:** Vergrößerungsserie einer R6650M-Probe in 10%  $D_2/He$  ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).

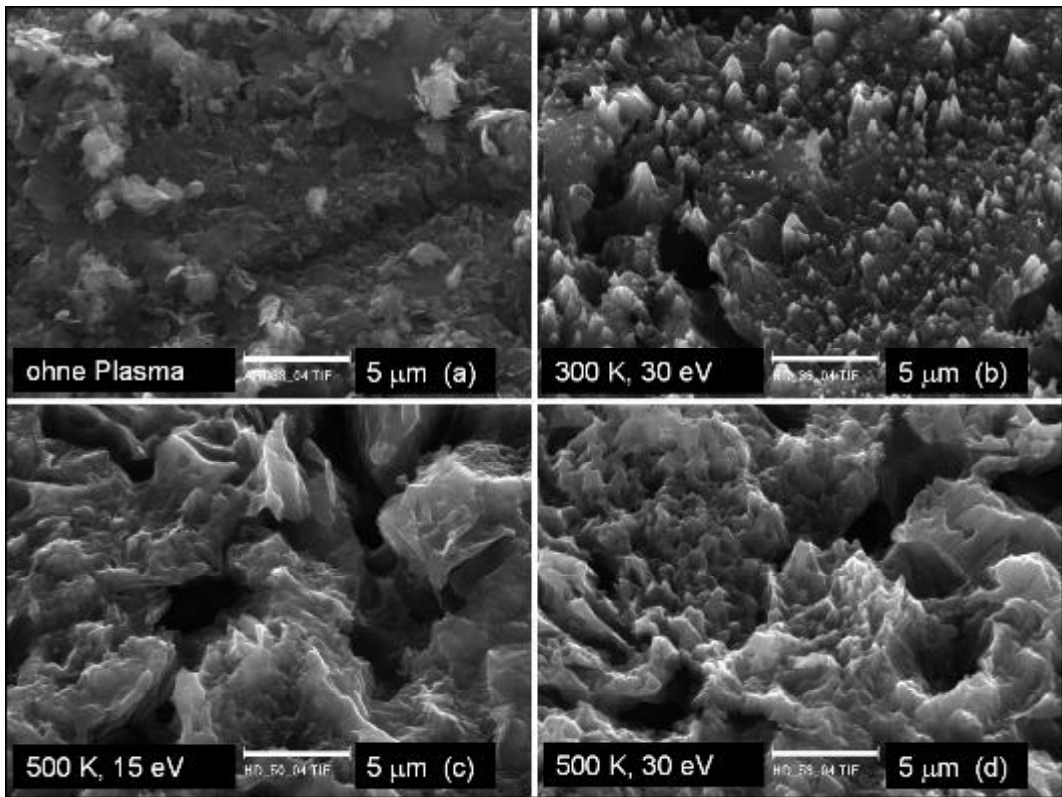


**Abbildung 5.55:** Vergrößerungsserie einer R6650M-Probe in 5%  $H_2/5\% D_2/He$  ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).

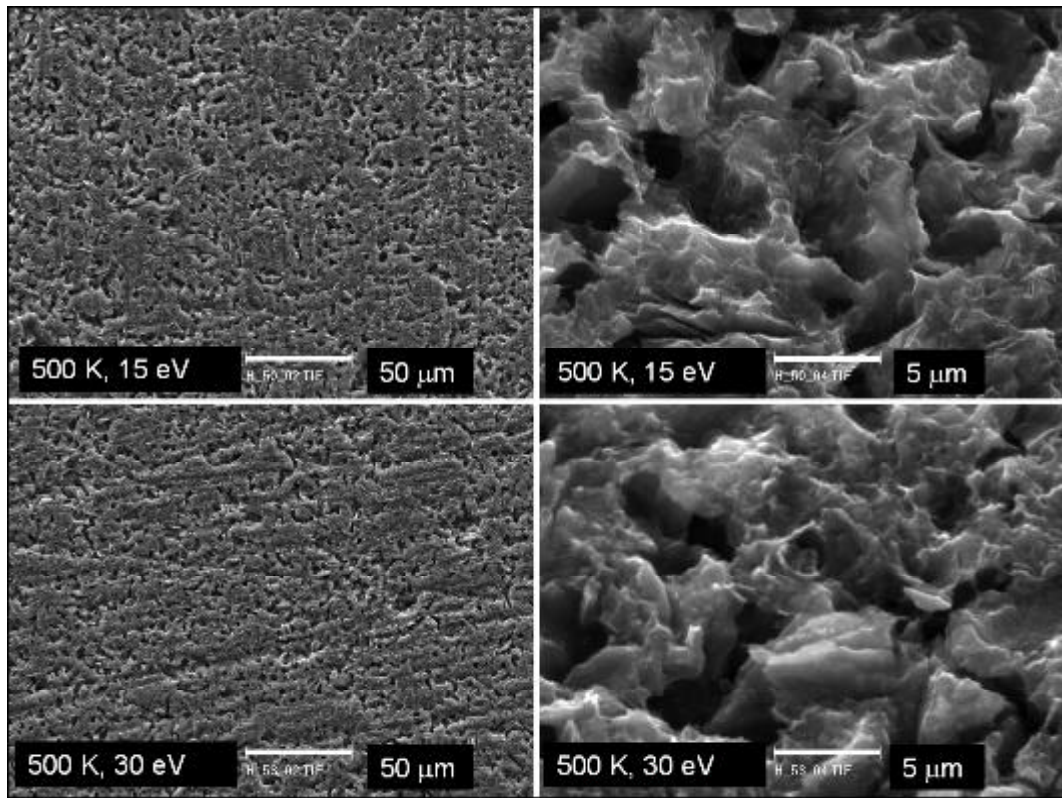




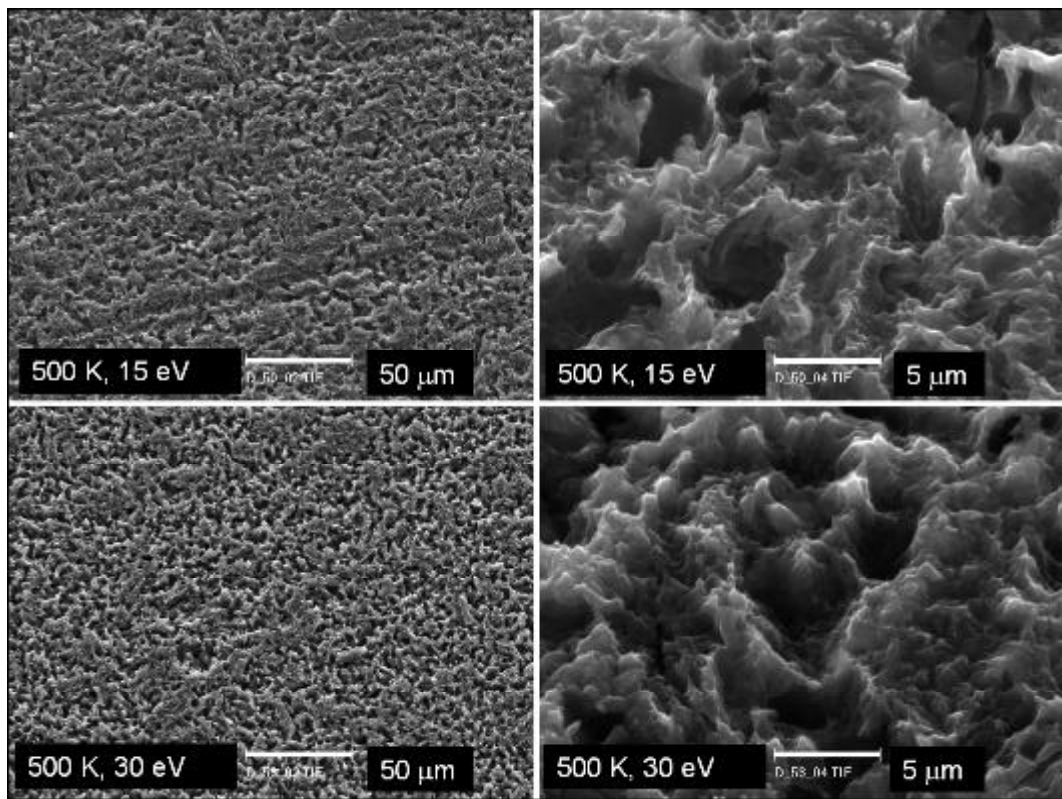
**Abbildung 5.56:** R6650M-Probe ohne Plasma (a), in 10% D<sub>2</sub>/He (b), 10% H<sub>2</sub>/He (c) und 5% H<sub>2</sub>/5% D<sub>2</sub>/He (d) ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.57:** R6650M-Probe in 5% H<sub>2</sub>/5% D<sub>2</sub>/He: Ohne Plasma (a),  $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$  (b),  $T_{Probe} = 500\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 15\text{ eV}$  (c),  $T_{Probe} = 500\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$  (d).

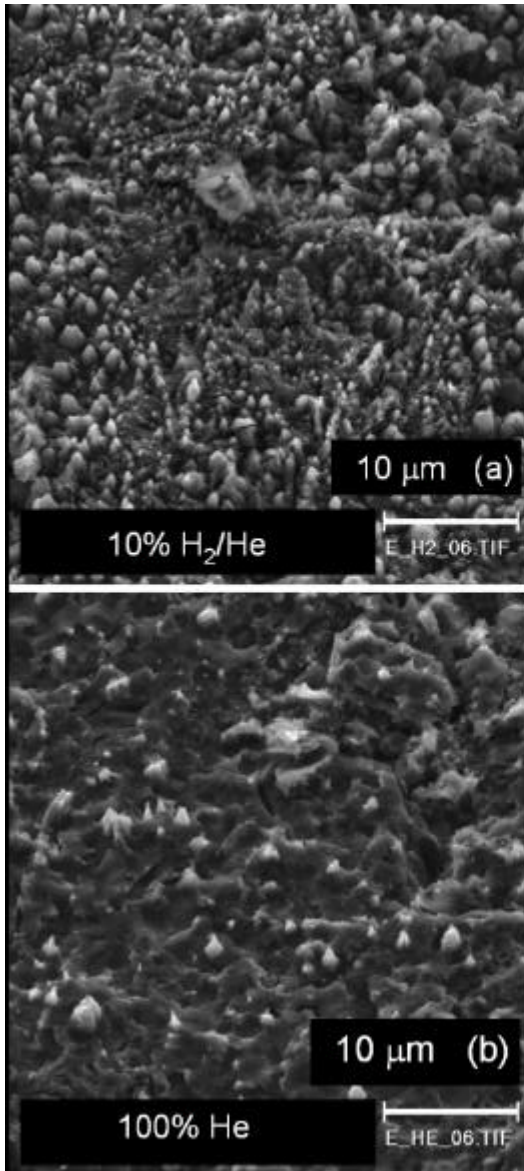


**Abbildung 5.58:** Vergrößerungsserie einer R6650M-Probe in 100%  $H_2$  bei  $E_{lon} = 15$  eV und  $E_{lon} = 30$  eV ( $T_{Probe} = 500$  K,  $p = 20$  Pa,  $P = 450$  W).

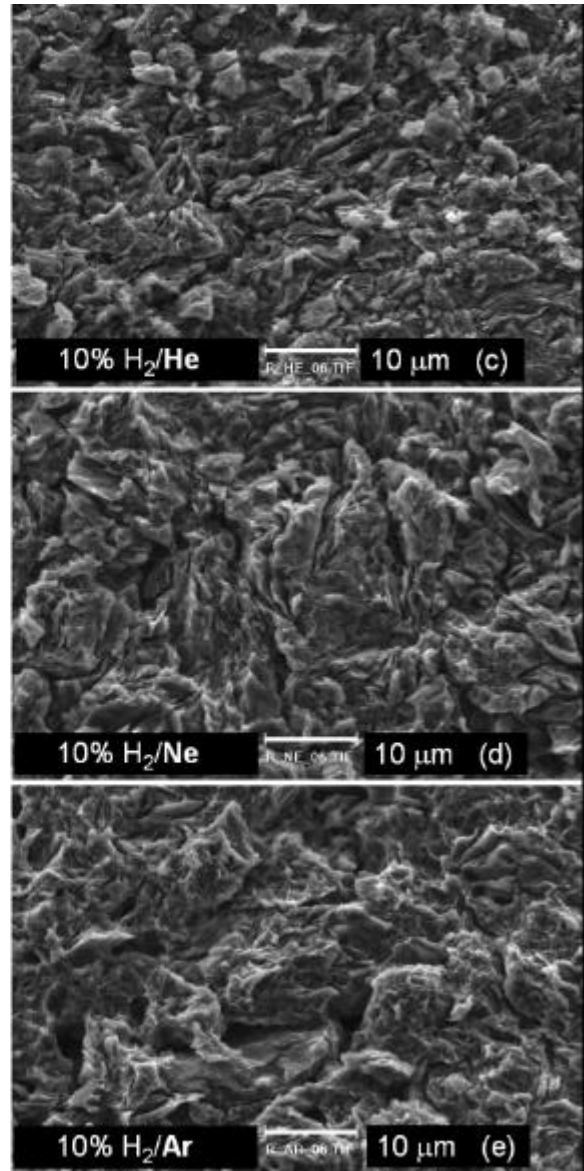


**Abbildung 5.59:** Vergrößerungsserie einer R6650M-Probe in 100%  $D_2$  bei  $E_{lon} = 15$  eV und  $E_{lon} = 30$  eV ( $T_{Probe} = 500$  K,  $p = 20$  Pa,  $P = 450$  W).

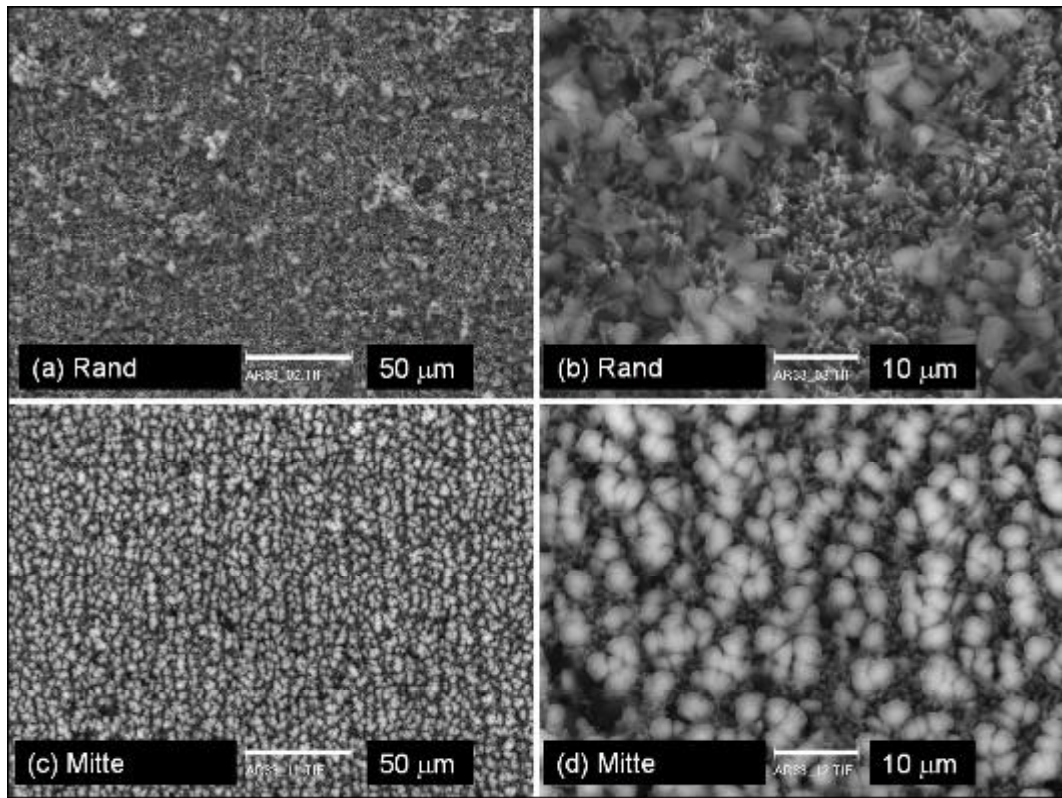




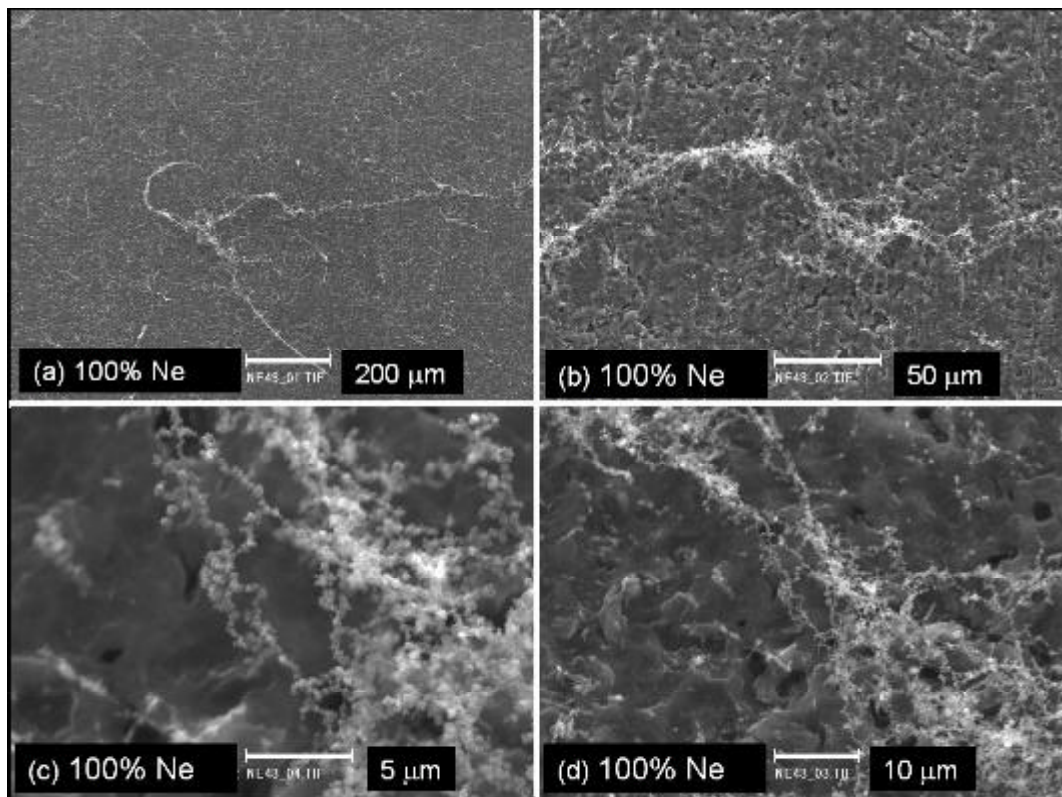
**Abbildung 5.60:** R6650M-Probe in 10%  $H_2/He$  (a) und 100%  $He$  (b) ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.61:** R6650M-Probe in 10%  $H_2/He$  (c), 10%  $H_2/Ne$  (d) und 10%  $H_2/Ar$  (e) 30° gekippt ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 5\text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.62:** Vergrößerungsserie einer R6650M-Probe in 100% Ar am Rand der Probe (a,b) und in der Mitte (c,d) ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.63:** Vergrößerungsserie einer R6650M-Probe in 100% Ne ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).

### 5.10.5 Dotierte Kohlenstoffproben

Die Oberfläche der unbelasteten RgTi-Probe zeigt Abbildung 5.64 a,b. TiC-Körner von etwa 2 bis 5  $\mu\text{m}$  Größe sind inhomogen über die Oberfläche verteilt. Nach der Plasmabehandlung (Abb. 5.65) stecken die Körner wie Zähne in der Kohlenstoffmatrix (b). Die BSE-Aufnahme (d) der gleichen Stelle verdeutlicht, dass es sich hierbei um TiC (helle Bereiche) handelt.

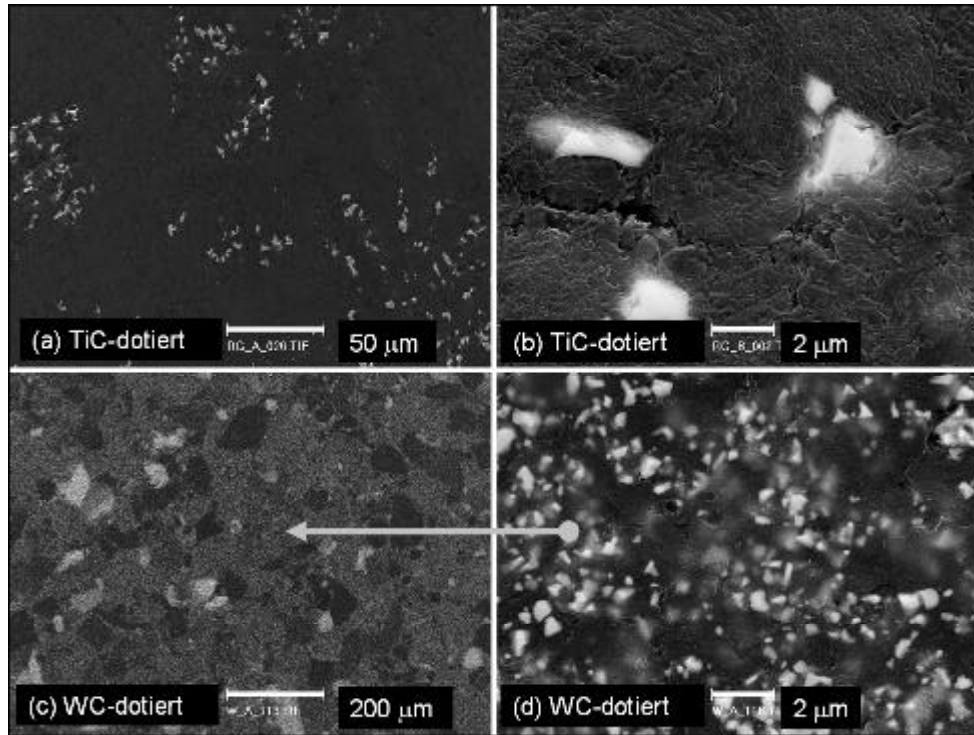
Die mit Wolframcarbid dotierte Probe zeigt Bereiche stark unterschiedlicher Dotierkonzentration (Abb. 5.64 c). Die WC-Körner haben einen Durchmesser von etwa 0.5  $\mu\text{m}$  und sind in Bereichen gleicher Konzentration relativ homogen verteilt (d). Nach dem Plasma besteht bei senkrechtem Blickwinkel nahezu die gesamte Oberfläche aus WC (Abb. 5.66 a,c). Der Kohlenstoff rund um die Körner ist aberodiert. Diese sitzen auf Stielen aus Kohlenstoff, die von den einfallenden Ionen abgeschattet sind (b,d). Der Stieldurchmesser ist dabei geringer als der Korndurchmesser; es findet Unterhöhlung statt, da die zur Erosion beitragenden Wasserstoffatome keine Vorzugsrichtung wie die Ionen haben. Die bei dieser Probe gemessenen hohen Erosionsraten aus Gewichtsverlustmessungen lassen sich durch das Abfallen von WC-Körnern erklären, da diese eine große Masse im Vergleich zu Kohlenstoff besitzen.

Eine Probe aus einer 2-dimensionalen Struktur von Kohlenstofffasern, die in einer SiC-Matrix eingebettet sind (Fa. MAN), ist in Abbildung 5.67 vor (a,b) und nach (c,d) dem Plasma dargestellt. Entlang der Schnittkante liegen die Kohlenstofffasern offen und werden durch das Plasma erodiert. Die SiC-Hülle wird dabei nicht angegriffen. In Bild (d) ist in der oberen linken Ecke ein Bereich erodierten Kohlenstoffs, der die gleiche Morphologie wie die Grafitproben zeigt. Glatt erscheint dagegen das SiC (durch EDX nachgewiesen). Der starke Abfall in der Erosionsausbeute erklärt sich durch die Verringerung der effektiven Fläche.

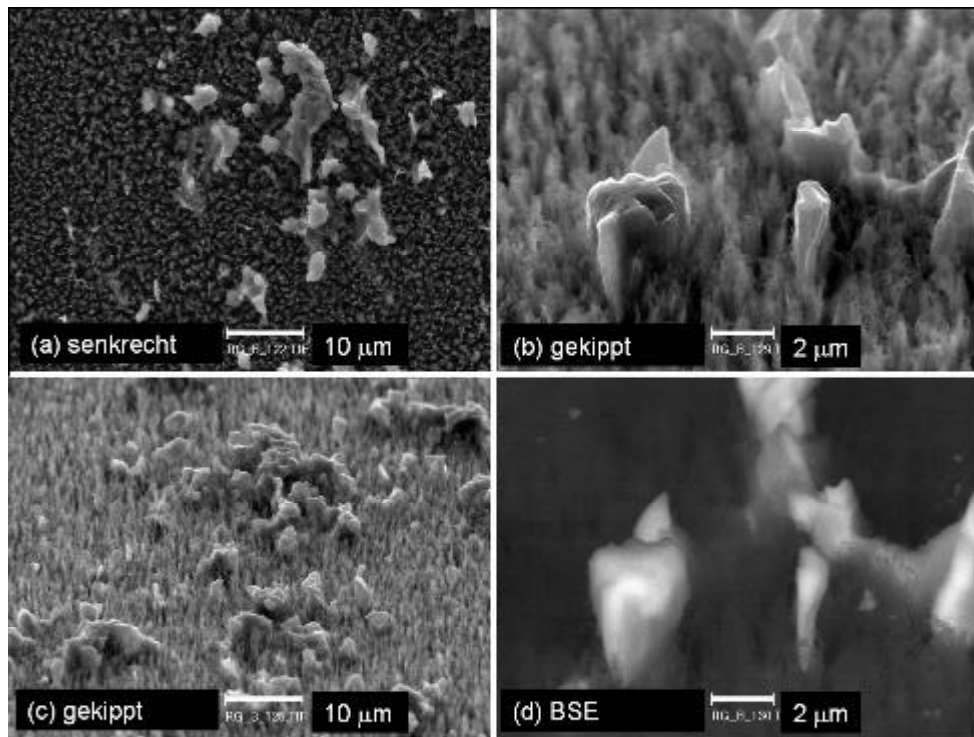
Ein direkter Vergleich der Erosionsausbeuten verschieden dotierter Materialien wurde durch gleichzeitiges Einbringen in ein Plasma erzielt (Abb. 5.68). Neben reinem Kohlenstoff (a) kamen Dotierungen mit Vanadium (b), Zirkon (c) und Wolfram (d) zum Einsatz. Die Oberflächen waren poliert, wobei durch den Vorgang des Polierens die Konzentration der Dotierungen an der Oberfläche abnimmt [Balden01], [Balden03]. Die Korngröße der Vanadium-Dotierung beträgt  $\sim 5 \mu\text{m}$  umgeben von  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  großen Sattelitenkörnern. Eine deutlich inhomogenere Verteilung zeigen die gleich großen Zr-Dotierungen. Strukturell entspricht die Morphologie der W-dotierten Probe der der oben Vorgestellten, wobei die Dotierungskonzentration über die gesamte Probe konstant ist. Nachdem die Proben dem Plasma ausgesetzt waren, zeigt die Grafitprobe (Abb. 5.69) die gleiche Spitzen-Struktur wie die R6650M-Probe. Aufgrund der Polierung finden sich keine Aushöhlungen, die Spitzen sind homogen über die Oberfläche verteilt. Der Einfluss der Dotierungen auf die Morphologie ist die Bildung von Nadeln aus Kohlenstoff, auf deren Spitzen die dotierten Körner sitzen, die stark unterhöhlt sind (Abb. 5.70 – 5.72). Manche Körner scheinen fast keinen Kontakt mehr

zum Untergrund zu besitzen. Ferner ist die Oberfläche im Vergleich zur Ausgangssituation stark mit Dortierungskörnern angereichert.

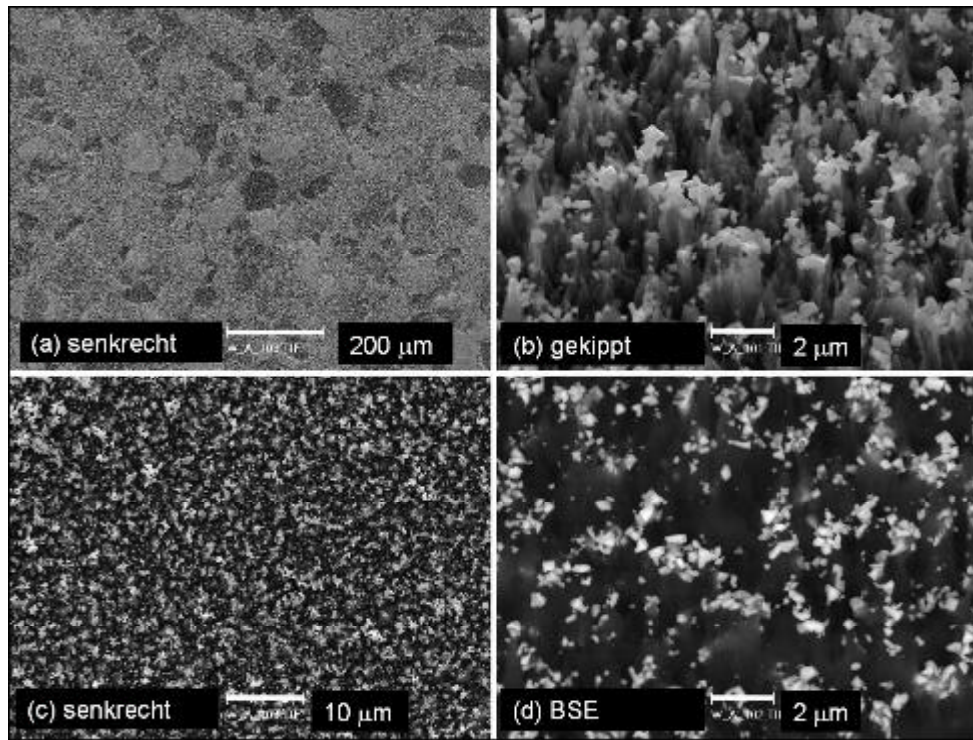




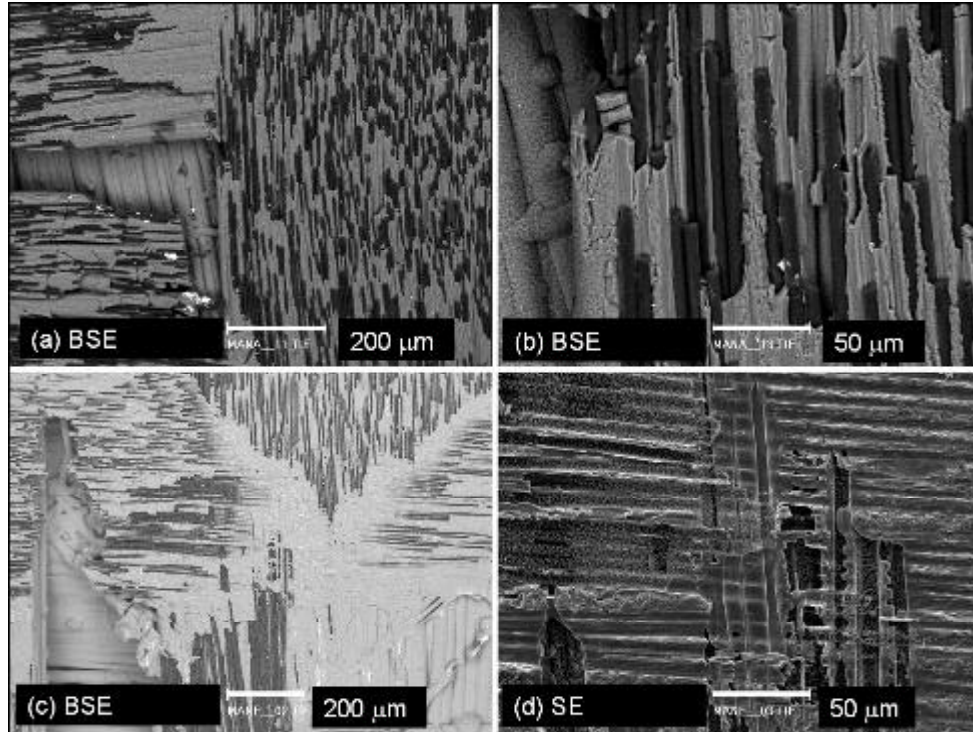
**Abbildung 5.64:** TiC-dotierte Kohlenstoffprobe (RgTi91) (a,b) und WC-dotierte Kohlenstoffprobe (c,d) vor der Plasmabehandlung. Bild (d) wurde im Bereich mittlerer Dotierungskonzentration aufgenommen (Pfeil) ( $T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 30 \text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.65:** TiC-dotierte Kohlenstoffprobe (RgTi91) in 10%  $D_2/He$ . (a) und (c) zeigen die gleiche Stelle der Probenoberfläche senkrecht und unter einem Winkel von  $65^\circ$ . (b) und (d) zeigen die gleiche Stelle der Probenoberfläche mit SE und BSE. ( $T_{\text{Probe}} = 300 \text{ K}$ ,  $E_{\text{Ion}} = 30 \text{ eV}$ ).

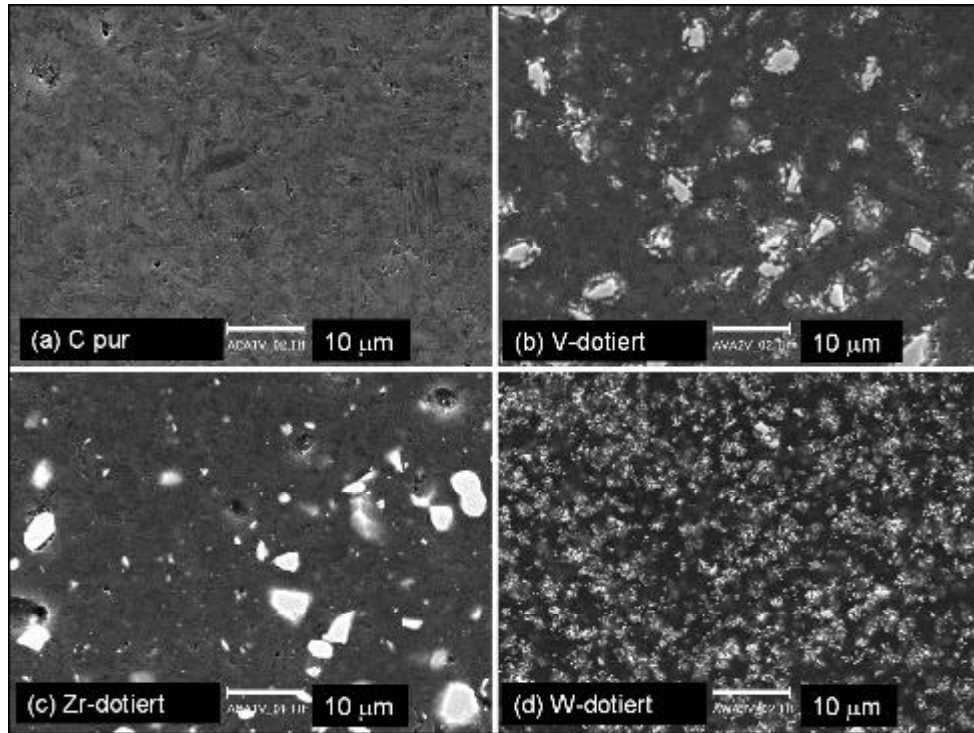


**Abbildung 5.66:** WC-dotierte Kohlenstoffprobe in 10%  $D_2/He$ . (c) zeigt einen Bereich mittlerer Helligkeit in (a). (b) und (d) zeigen die gleiche Stelle der Probenoberfläche mit SE und BSE unter einem Winkel von  $30^\circ$ . Die hellen Bereiche in (d) sind Wolframcarbid, die dunklen Kohlenstoff ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).

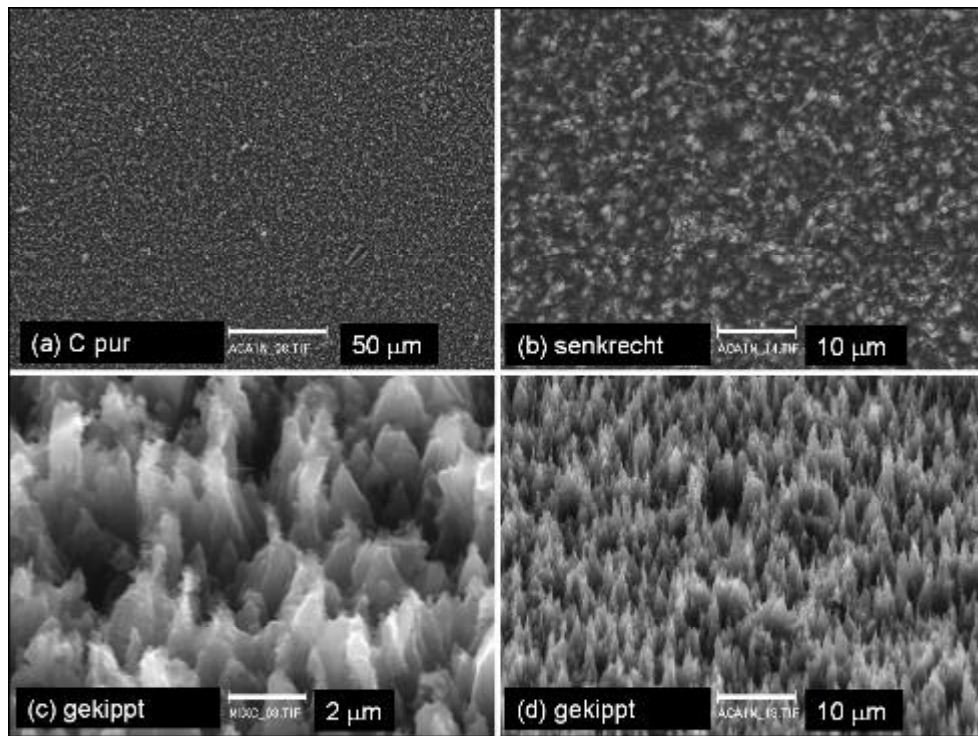


**Abbildung 5.67:** Probe aus einer 2-dimensionalen Struktur von Kohlenstofffasern in einer SiC-Matrix. (a) und (b) zeigen die Probe vor der Plasmabehandlung, (c) und (d) nach einem 10%  $D_2/He$ -Plasma. Die hellen Bereiche in (a,b,c) (BSE) sind Siliziumcarbid, die dunklen Kohlenstoff ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).

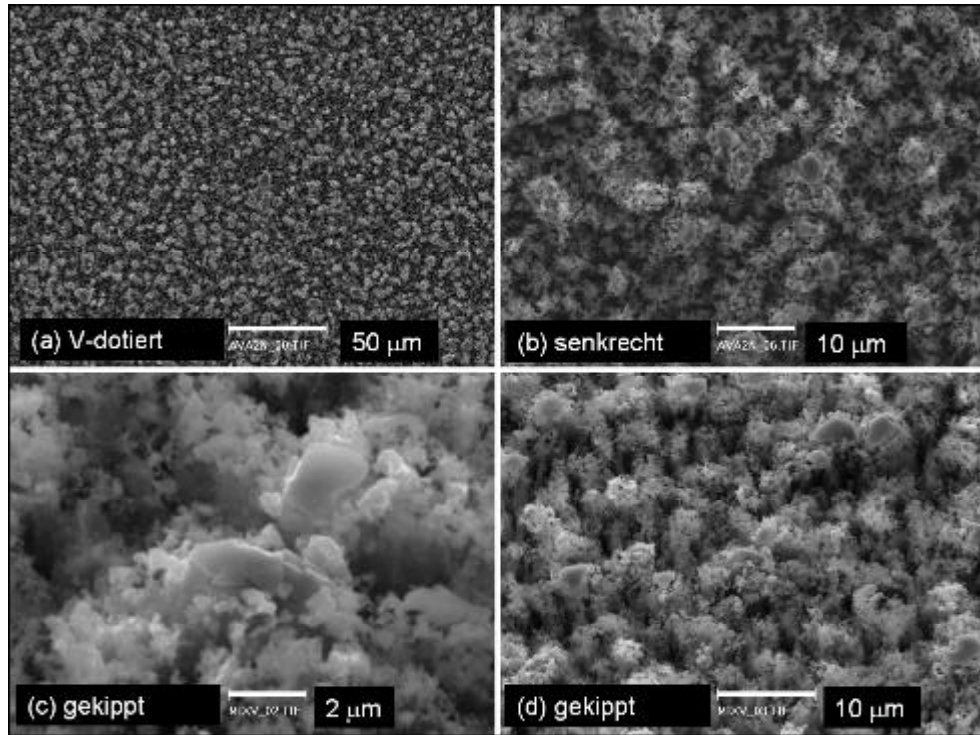




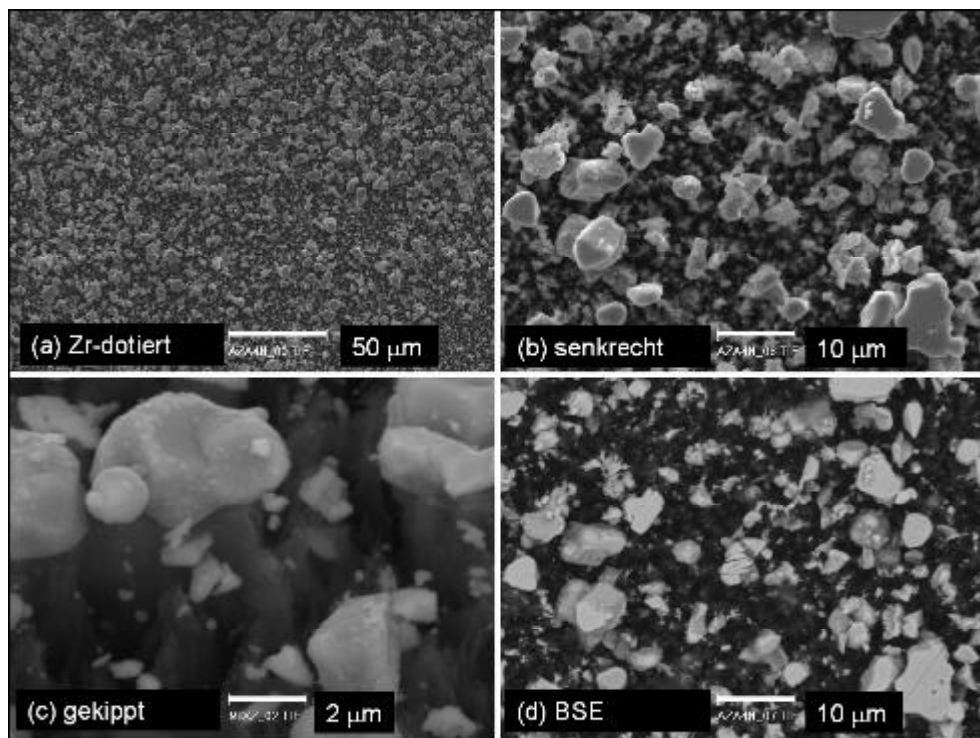
**Abbildung 5.68:** Kohlenstoffprobe (a, CEIT siehe Text) und mit Vanadium (b), Zirkon (c) und Wolfram (d) dotierte Kohlenstoffproben vor der Plasmabehandlung.



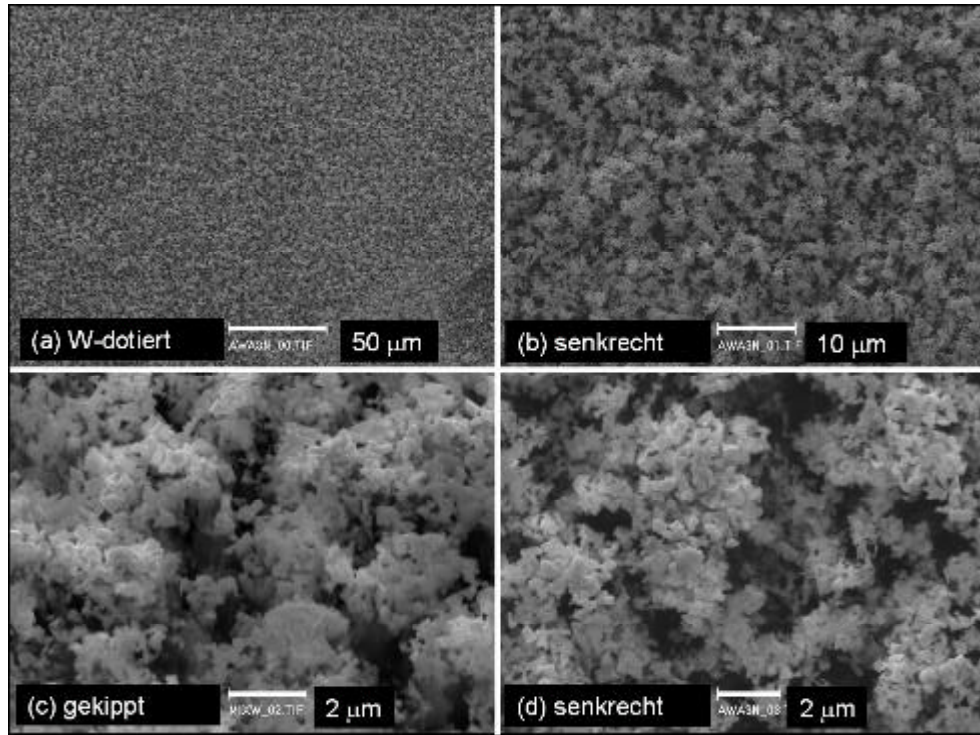
**Abbildung 5.69:** CEIT-Probe in 10%  $D_2/He$  senkrecht zur Oberfläche (a,b) und gekippt (c,d) ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.70:** Vanadium-dotierte Kohlenstoffprobe in 10%  $D_2/He$  senkrecht zur Oberfläche (a,b) und gekippt (c,d) ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.71:** Zirkon-dotierte Kohlenstoffprobe in 10%  $D_2/He$  senkrecht zur Oberfläche (a,b) und gekippt (c,d) ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).



**Abbildung 5.72:** Wolfram-dotierte Kohlenstoffprobe in 10%  $D_2/He$  senkrecht zur Oberfläche (a,b) und gekippt (c,d) ( $T_{Probe} = 300\text{ K}$ ,  $E_{Ion} = 30\text{ eV}$ ).





## 6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die chemische Erosion von undotierten und dotierten Kohlenstoffmaterialien durch Wasserstoffisotope in Niederdruckplasmen untersucht. Dazu wurde eine induktiv gekoppelte HF-Entladung (ICP) in Zylindergeometrie verwendet, die in der Ebene einer Kohlenstoffprobe homogene Plasmaparameter und damit eine gleichmäßige Erosion über die Probenoberfläche bietet [Paulin00]. Durch Anlegen einer Vorspannung an die Probe wurde die Energie der auf die Probe treffenden Ionen im Bereich zwischen ~5 und etwa 30 eV variiert.

In Niederdruckplasmen trifft immer eine Kombination von thermischen Neutralen und energetischen Ionen auf die Oberfläche. Die Erosion erfolgt im Wesentlichen durch chemische Zerstäubung und ist im Vergleich zur Erosion nur durch Ionen erhöht (synergistischer Effekt). Die für die Charakterisierung der Erosion relevanten Flüsse von Ionen  $\Gamma_{\text{Ion}}$  und neutralem atomarem Wasserstoff  $\Gamma_{\text{H(D)}}$  auf die Probe und der Kohlenstofffluss  $\Gamma_{\text{C}}$  von der Probe weg wurden bestimmt. Das Verhältnis von H-Fluss zu Ionenfluss ist wichtig für den Vergleich mit anderen Experimenten. Die Erosionsausbeute wird auf den Ionenfluss bezogen und errechnet sich aus dem Verhältnis  $\Gamma_{\text{C}} / \Gamma_{\text{Ion}}$ .

An ein Plasma werden zur Untersuchung der chemischen Erosion von Kohlenstoff durch Wasserstoffisotope verschiedene Anforderungen gestellt: Die auf die Probe treffenden reaktiven Teilchen sollen möglichst nur Wasserstoffatome bzw. -moleküle sein. Ferner soll die Erosion spektroskopisch über die Strahlung der CH(CD)-Bande und der C<sub>2</sub>-Bande charakterisiert werden, um Aussagen über die Bildung verschiedener Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche treffen zu können. Als geeignetes Plasma stellte sich eine Mischung von 10% Wasserstoff in Helium bei einem Druck von 20 Pa heraus. Der Einfluss von Helium bei dieser Mischung liegt hauptsächlich in der Erhöhung der Elektronentemperatur und der Ionendichte. Nahezu alle Ionen sind Wasserstoffionen ( $\text{H}_x^+/\text{D}_x^+$ ).

Die Plasmaparameter wurden mit verschiedenen Diagnostiken bestimmt. Elektronendichten wurden orts aufgelöst mit einer Langmuir-Sonde gemessen. In radialer Richtung hat das Profil dabei die Form einer Besselfunktion. In axialer Richtung zeigt sich ein Maximum der Elektronendichte im Bereich der Einkopplungszone der HF. Die Breite des Maximums hängt im Wesentlichen vom Druck ab. Mit steigendem Druck wird das Profil steiler, da die Diffusion abnimmt. Eine Beimischung von Wasserstoff in Helium ändert nur den Absolutwert der Elektronendichte, nicht jedoch das Profil. Zur Überprüfung der Elektronendichten aus der Langmuir-Sonde und zur Erweiterung des Messbereiches wurden sichtstrahlgemittelte Elektronendichten mit Hilfe eines Mikrowelleninterferometers gemessen. Dabei zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung beider Diagnostiken. Die Kombination bietet die Möglichkeit, Elektronendichten im Bereich zwischen  $1 \times 10^{16}$  und  $5 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$  zu bestimmen.  $n_e$  hängt linear von der eingekoppelten Leistung ab. Bei Variation des Druckes zeigt sich bei Molekülplasmen ein Maximum der Elektronendichte. Mit steigendem Druck steigt die

Wahrscheinlichkeit ionisierender Elektron-Schwerteilchenstöße. Gleichzeitig sinkt die mittlere Elektronenenergie und damit die Ionisationswahrscheinlichkeit. Bei Edelgasplasmen ist lediglich die Andeutung eines Maximums bei hohen Drücken ( $>150$  Pa) zu erkennen. Eine Beimischung von Molekülgasen in Edelgasplasmen führt zu einem starken Absinken der Elektronendichte nahezu unabhängig von der Molekülspezies.

Die Elektronenenergieverteilungsfunktion im verwendeten Reaktor ist stark von der Wahl des Plasmas abhängig. Bei Edelgasplasmen ändert sich die Form von einer Druyvesteynverteilung bei höheren Drücken über eine Maxwellverteilung zu einer Bi-Maxwellverteilung bei niedrigen Drücken. Der Übergangsbereich der verschiedenen Verteilungen ist dabei abhängig von der Gasart. Molekülplasmen zeigen einen starken Einfluss der Vibrations- und Rotationsniveaus auf die Form der EEVF bei niedrigen Energien ( $<4$  eV).

Die Dichte neutralen atomaren Wasserstoffs über der Probe wurde aus der Emission der Balmerlinie  $H_\gamma$  des atomaren Wasserstoffs bestimmt. Daraus wurde unter Verwendung des Modells der molekularen Strömung der Fluss von H und D auf die Probe bestimmt. In 10%  $D_2/He$ -Plasmen ist der D-Fluss stets einen Faktor 2.3 höher als der H-Fluss in 10%  $H_2/He$ -Plasmen. Die Summe der Flüsse von H und D einer Mischung von 5%  $H_2/5\%$   $D_2/He$  liegt zwischen den Flüssen von  $H_2/He$  und  $D_2/He$ , tendenziell jedoch etwas näher an den Flüssen des  $H_2/He$ -Plasmas. Der H-Fluss im Mischplasma liegt jeweils etwa einen Faktor 1.2 über dem D-Fluss. Es zeigt sich eine Abhängigkeit des H-Flusses von Druck, Molekülanteil und Leistung und hängt dabei im Wesentlichen von der Änderung der Elektronendichte ab. Jedoch kann eine Zunahme der Dichte atomaren Wasserstoffs bei einem Wechsel des Isotops durch eine bessere Leistungseinkopplung und damit eine höhere Elektronendichte in Deuteriumplasmen im Vergleich zu Wasserstoffplasmen verursacht werden. Jedoch ist die Erhöhung der HDichte größer als die Zunahme von  $n_e$ . Die Flüsse ergeben sich zu  $\Gamma_H = 7.14 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $\Gamma_D = 11.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $\Gamma_{H+D} = 9.28 \times 10^{22} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Ionenflüsse auf die Oberfläche wurden mit Hilfe eines energieauflösenden Massenspektrometers bestimmt. Die Gesamtionendichte wurde dabei unter der Annahme von Quasineutralität aus der Elektronendichte ermittelt. In reinen Wasserstoffplasmen sind bei dem in diesem Experiment möglichen Parameterbereich nahezu alle Ionen  $H_3^+$ -Ionen, die durch Schwerteilchenstoß von  $H_2^+$  mit  $H_2$  entstehen. Deuteriumplasmen verhalten sich äquivalent. Bei einer Zumischung von Helium steigen mit zunehmendem Heliumanteil die Beiträge von  $H^+$  und  $H_2^+$ . Der Anteil von  $He^+$  ist mehr als einen Faktor 10 geringer als der Anteil von Wasserstoffionen. Die Ionen in Wasserstoff-Helium-Mischplasmen bestehen also im Wesentlichen aus  $H_x^+$ -Ionen, was aufgrund der niedrigeren Ionisierungsenergie des Wasserstoffs auch erwartet wird. Dabei ergeben sich für verschiedene Ionenspezies leicht unterschiedliche Ionenenergien ( $\pm 1$  eV). Zwischen Wasserstoff und Deuterium wurde ein Isotopeneffekt der Ionenzusammensetzung festgestellt. Betrachtet man bei den Plasmen zur Untersuchung der chemischen Erosion das Verhältnis der am häufigsten vertretenen Ionensorten  $H^+(D^+)$  zu  $H_3^+(D_3^+)$ , so ergibt sich für das  $H_2/He$ -Plasma ein Wert von 0.9,

während sich für das D<sub>2</sub>/He-Plasma 2.7 ergibt. Das H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>/He-Plasma (H<sup>+</sup> + D<sup>+</sup> / H<sub>3</sub><sup>+</sup> + H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> + HD<sub>2</sub><sup>+</sup> + D<sub>3</sub><sup>+</sup>) liegt dazwischen bei 1.3. Dabei ist das Verhältnis von neutralem atomarem Wasserstofffluss zu Ionenfluss bei den drei Mischungen gleich. Dies hat zur Folge, dass für Deuteriumplasmen die Energie pro einfallendem Atom größer ist als für Wasserstoffplasmen und so eine erhöhte Erosionsausbeute durch chemische Zerstäubung erwartet und auch gemessen wird. Die 1:1 Mischung von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> in He liegt aufgrund des Verhältnisses X<sup>+</sup>/X<sub>3</sub><sup>+</sup> und des höheren Anteils des H-Flusses am atomaren Gesamtfluss tendenziell näher am H<sub>2</sub>/He-Plasma. Prinzipiell zeigt sich bei Variationen des Druckes, der Leistung und des Molekülanteils bei Deuteriumplasmen eine stärkere Bildung von D<sup>+</sup> auf Kosten von D<sub>3</sub><sup>+</sup> als in vergleichbaren Wasserstoffplasmen. Die Ionenflüsse ergeben sich für die Standardplasmen ohne angelegte Vorspannung zu  $\Gamma_{\text{Ion}}(\text{H}_2/\text{He}) = 3.56 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ,  $\Gamma_{\text{Ion}}(\text{D}_2/\text{He}) = 4.87 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  und  $\Gamma_{\text{Ion}}(\text{H}_2/\text{D}_2/\text{He}) = 4.28 \times 10^{20} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Das Verhältnis  $R = \Gamma_{\text{H,D}}/\Gamma_{\text{Ion}}$  ergibt sich somit isopenunabhängig zu  $R = 220 \pm 20$ .

Mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie und mit Gewichtsverlustmessungen wurde eine Zeitauflösung der Erosionsausbeute insbesondere zur Charakterisierung dotierter Proben erzielt. Dabei wurden sowohl Methan, als auch C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> als Reaktionsprodukte berücksichtigt, in dem die Strahlung der CH-Gerö-Bande und die der C<sub>2</sub>-Swan-Bande mit der Annahme verwendet wurden, dass CH hauptsächlich aus CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub> hauptsächlich aus C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> entsteht. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> trägt ebenfalls zur CH-Strahlung bei, kann aber vernachlässigt werden, da dessen Anteil an C<sub>2</sub>H<sub>y</sub> bei nur etwa 10% liegt. Absolut wird der erhaltene Zeitverlauf mit der Gewichtsverlustmessung kalibriert. Der Vergleich des so erhaltenen Zeitverlaufs mit einem Zeitverlauf aus einzelnen Gewichtsverlustmessungen ergibt eine gute Übereinstimmung. Nach einer Einbrennphase von etwa 30 min, was einer Fluenz von  $\sim 1 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$  entspricht, ist die Erosionsausbeute reiner Grafitproben konstant.

Die chemische Erosion von undotiertem Grafit unter dem Einfluss verschiedener Wasserstoffisotope wurde bei verschiedenen Ionenenergien (15 eV und 30 eV) und bei verschiedenen Oberflächentemperaturen (300 K und 500 K) untersucht. Erwartungsgemäß ist der Isotopeneffekt bei niedrigen Temperaturen und Ionenenergien klein und steigt mit zunehmender Temperatur und Ionenenergie. Die Erosionsausbeute von Grafit durch Wasserstoffplasmen beträgt zwischen 2% und 3%, für Deuteriumplasmen 2.5% bis 5%. Die Ausbeuten des H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>/He-Plasmas liegen stets dazwischen, annähernd gemäß dem Mischungsverhältnis. Als Monitor für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe bei der Erosion dient das Verhältnis der Strahlung der C<sub>2</sub>-Bande zur Strahlung der CH-Bande. Dieses Verhältnis ist in Deuteriumplasmen stets einen Faktor zwei größer als das in Wasserstoffplasmen, was bedeutet, dass in Deuteriumplasmen verstärkt höhere Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden. Betrachtet man die H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>/He-Mischung, so liegt diese wiederum zwischen H<sub>2</sub>/He und D<sub>2</sub>/He, jedoch näher bei H<sub>2</sub>/He. Dies impliziert, dass die Freisetzung von Kohlenwasserstoffen durch den vorhandenen Wasserstoff dominiert wird. Der Einfluss einer auf der Oberfläche gebildeten amorphen Kohlenwasserstoffschicht auf die

Erosion konnte ausgeschlossen werden. Dazu wurde auf Grafit zunächst ein  $H_2/He$ -Plasma und anschließend ein  $D_2/He$ -Plasma gebrannt und umgekehrt. Der resultierende Kohlenstofffluss ist dabei gleich dem Kohlenstofffluss der Probe im  $H_2/D_2/He$ -Plasma. Bei einem Wechsel des Plasmas sind innerhalb der möglichen Zeitauflösung keine Erosionsprodukte des vorangegangenen Wasserstoffisotops feststellbar. Die Oberflächen sind erosionsdominiert. Die Tendenzen der Parametervariationen stimmen mit den in [Paulin00] erzielten Ergebnissen überein.

Dotierte Kohlenstoffmaterialien zeigen aufgrund der Verringerung der effektiven Kohlenstoffoberfläche ein Absinken der Erosionsausbeute mit zunehmender Fluenz. Dotierungen werden nicht durch das Plasma beeinflusst. Der stärkste Abfall der Ausbeute wurde bei einer inhomogen mit Wolframkarbid dotierten Probe sowie bei einem Kompositmaterial aus Kohlenstoffäden in einer Siliziumkarbidmatrix festgestellt. Aufgrund der niedrigen Dotierkonzentration in Verbindung mit einer vergleichsweise großen Korngröße ist der Abfall bei einer TiC-dotierten Kohlenstoffprobe am geringsten. Der Absolutwert der Erosionsausbeute hängt stark vom verwendeten Material ab. Ursache dafür kann das Abfallen ganzer Körner des Dotierungsmaterials sein, welche vom Plasma unterhöhlt werden. Das zeigen auch Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop. Dabei wurden sowohl alle dotierten und undotierte Proben vor und nach der Plasmabehandlung untersucht. Nach Wasserstoffplasmen ist die Oberfläche im Vergleich zu unbehandelten Proben deutlich aufgeraut. Es bilden sich Spitzen aus, die für Deuterium größer als für Wasserstoff sind. In  $H_2/D_2/He$ -Plasmen konnten beide Größen nachgewiesen werden. Des Weiteren zeigt die Morphologie eine Abhängigkeit von der Ionenenergie und der Substrattemperatur. Erhöhte Ionenenergie führt zu einer verstärkten Ausbildung der Spitzen, während sich bei erhöhter Substrattemperatur die Oberflächenrauigkeit vergrößert. Reine Edelgasplasmen zeigen unabhängig von der Gasart eine eher gleichförmige Erosion, die zu glatteren Oberflächen führt. Bei dotierten Materialien wird der Kohlenstoff um die Dotierungen erodiert. Der die chemische Wechselwirkung von Wasserstoffatomen mit dem Kohlenstoff unterhalb der Körner führt zu deren Unterhöhung, weshalb sich die Körner von der Probe lösen können. Dies kann zu einer Überschätzung der Erosionsausbeute führen.

Durch einen Vergleich von Ionenstrahlexperimenten mit Plasmen konnte die Größe des synergistischen Effekts bei gleichzeitiger Wechselwirkung von Ionen und neutralem atomarem Wasserstoff abgeschätzt werden. Die Erosionsausbeute im vorhandenen ICP-Plasma ist etwa einen Faktor 1.7 größer als die Ausbeute eines Ionenstrahlexperiments mit gleicher Ionenenergie, dadurch ist die Größenordnung des synergistischen Effekts bestimmt. Mit Hilfe des Massenspektrometers konnten Massenspektren von Erosionsprodukten gewonnen werden. Dazu wurde eine Kohlenstoffoberfläche gleichzeitig mit dem Massenspektrometer ins Plasma gebracht. Sowohl bei neutralen Spezies, als auch bei Ionen zeigen sich  $C_xH_y$ -Moleküle über den gesamten untersuchten Massebereich (etwa 170 amu). Die Intensität der Signale nimmt zu höheren Massen hin stark ab. Höhere Kohlenwasserstoffe ab  $x = 3$  werden dabei hauptsächlich im Plasma gebildet. Dieser Effekt verstärkt sich bei



höherer Leistung und damit höherer Elektronendichte. Aus dem Spektrum der  $C_2H_y$ -Gruppe wurde deren Zusammensetzung für ein 10%  $H_2/He$ -Plasma durch den Vergleich mit simulierten Spektren ermittelt, welche durch Überlagerung von Einzelspektren von  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  entstehen. Demnach ist der Anteil von  $C_2H_6$  unabhängig von der Leistung etwa 10%.  $C_2H_2$  steigt zwischen 250 W und 450 W von 17% auf 55%, während  $C_2H_4$  im gleichen Bereich von 70% auf 35% abnimmt.

Bei Grafitproben in reinen Edelgasplasmen wurden von der Wahl der Edelgases nahezu unabhängige Erosionsausbeuten festgestellt, obwohl die Ionenenergie unterhalb der Schwellenergie für physikalische Zerstäubung liegt. Die Erosion wird durch physikalische Zerstäubung mit Verunreinigungen ( $N_2$ ,  $H_2O$ ) verursacht. Die Absolutwerte der Ausbeuten sind dabei einen Faktor zwei unter der Ausbeute eines vergleichbaren  $H_2/He$ -Plasmas. In allen Edelgasplasmen konnten sowohl eine CH-Bande als auch eine  $C_2$ -Bande nachgewiesen werden, deren Intensitäten in der gleichen Größenordnung wie die der Banden eines vergleichbaren Wasserstoffplasmas sind, jedoch im Gegensatz dazu deutlich mit der Zeit abnehmen. Dies deutet darauf hin, dass die Verunreinigungen beim Einbau der Probe in das Experiment gelangen und dann durch das Plasma abgebaut werden. Spektroskopisch können eine Reihe von Spezies detektiert werden, unter anderem  $N_2$ ,  $NH$ ,  $CN$ ,  $O$ ,  $OH$  und  $CH$ . Bei Zumischung von Wasserstoff nimmt die Intensität jeder Spezies aufgrund von Wechselwirkungen des Wasserstoffs mit den verschiedenen Molekülen stark ab. Die Dichte von atomarem Sauerstoff etwa nimmt bei sonst gleichen Bedingungen um mehr als einen Faktor 20 ab. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass Verunreinigungen des Reaktors nur zu einem geringen Teil zur Erosion von Kohlenstoff in Wasserstoffplasmen beitragen und somit vernachlässigt werden können.

Dass die vorhandenen Verunreinigungen nicht in die Oberfläche eingebaut werden, zeigten Oberflächenanalysen mit ERDA. Da die Oberflächenrauigkeit bei diesem Verfahren kritisch ist, wurden Proben aus hoch orientiertem pyrolytischem Grafit nur vergleichsweise kurz einem Plasma ausgesetzt. Die Oberflächenrauigkeit betrug nach der Plasmabehandlung einige hundert Nanometer. Bei Proben, die einem Deuteriumplasma ausgesetzt waren, konnten in der Oberfläche nur Deuterium und ein kleinerer Teil Wasserstoff nachgewiesen werden. Das Verhältnis  $D / C$  der entstandenen  $aC:D$ -Schicht beträgt lediglich 1 / 850 bis 1 / 450 zwischen 15 eV und 30 eV Ionenenergie. Die Oberflächen sind also wie oben bereits festgestellt erosionsdominiert. Die Oberfläche einer Probe, die einem reinen Neon-Plasma ausgesetzt war, zeigt einen verhältnismäßig großen Sauerstoff- und Aluminiumanteil. Die Quelle für das Aluminium ist dabei die Borosilikatplatte, da das Plasma mit dieser in direktem Kontakt steht.

Mit Hilfe der Emissionsspektroskopie konnte eine Methode vorgeschlagen werden, den Wasserstoffgehalt einer Kohlenstoffoberfläche und das Verhalten von Verunreinigungen zu charakterisieren. Dazu wurde im Anschluss an ein  $D_2/He$ -Plasma die Probe einem reinen Heliumplasma ausgesetzt und die Strahlung der Balmerlinien für atomaren Wasserstoff und die Strahlung der Fulcherbande für molekularen Wasserstoff zeitaufgelöst bestimmt. Das in

der Oberfläche gebundene Deuterium gelangt nun durch chemische Erosion oder Zerstäubung aus der Oberfläche heraus. Molekulares Deuterium kann durch Diffusion aus Poren ins Plasma gelangen. Die Intensität der Strahlung von D und D<sub>2</sub> nimmt erwartungsgemäß mit der Zeit ab. Aus dem Verhältnis ergibt sich, dass mit zunehmender Substrattemperatur und Ionenenergie mehr Deuterium chemisch in der Oberfläche gebunden ist, also das Verhältnis D / C steigt, was auch die ERDA-Messungen zeigen.

Diese Methode bestätigt auch, dass die Verunreinigungen erst in reinen Edelgasplasmen wichtig werden. Deren Strahlung nimmt im beobachteten Zeitfenster (0 - 10 min) zu bzw. wird, wie im Falle von Wasserstoff oder CH, überhaupt erst nachweisbar.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse weisen das vorgestellte ICP als verlässliches und vielseitiges Experiment zur Charakterisierung der chemischen Erosion von Kohlenstoffmaterialien durch Wasserstoffisotope aus. Sowohl der Fluss neutralen Wasserstoffs, als auch der Fluss der Ionen auf die Probenoberfläche müssen aufgrund des synergistischen Effekts der chemischen Erosion in Plasmen bekannt sein und konnten mittels verschiedener Diagnostikmethoden quantifiziert werden. Durch zeitaufgelöste Messung der Erosionsprodukte CH und C<sub>2</sub> konnte die Erosionsausbeute fluenzabhängig bestimmt werden und somit die Reduktion der Ausbeute im Falle dotierter Materialien bestätigt werden. Erosionsausbeuten konnten isotonenabhängig, sowie für die Mischung von Wasserstoff und Deuterium bestimmt werden.

## Literatur

- [Aarts71] Aarts J.F.M. Et al., "Radiation from CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> produced by electron impact", *Physica* **53** (1971) 32
- [Assmann92] Assmann W., „Ionization chamber for materials analysis with heavy ion beams“, *Nucl. Instr. and Meth.* **B64** (1992) 267-271
- [Atkins86] Atkins P.W., „Physical Chemistry“, 3rd ed., Oxford Univ. Press (1986)
- [Awako95] Awakowicz P., Cirpan G., Kasper W., „Automatic Langmuir probe and energy-mass spectroscopy measurements in methane-hydrogen ECWR plasmas“, *Proc. of XXII Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases* (Hoboken, New Jersey) **2** (1995), 173-174
- [Azzam77] Azzam R.M.A., Bashara N.M., „Ellipsometry and polarized Light“, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1977)
- [Balden99] Balden M., Roth J., „New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment“, *J. Nucl. Mater.* **280** (2000) 39
- [Balden01] Balden M., García-Rosales C., Behrisch R., Roth J., Paz P., Etxeberria J., „Chemical erosion of carbon doped with different fine-grain carbides“, *J. Nucl. Mater.* **290-293** (2001) 52-56
- [Balden03] Balden M., Oyarzabal E., de Juan Pardo E., Durocher K., Roth J., García-Rosales C., „Deuterium Retention by Implantation in Carbide-Doped Graphites“ *Physica Scripta* **T103** (2003) 38-42
- [Balden04] Balden M., de Juan Pardo E., Maier H., Starke P., Fantz U., „Chemical erosion behaviour of doped graphites under hydrogen impact: A comparison of ion beam experiments and planar inductively coupled RF plasmas“, *Physica Scripta* **T111** (2004) 123-128
- [Beenaker74] Beenaker C.I.M., de Heer F.J., „Dissociative excitation of acetylene by electron impact“, *Chem. Phys.* **6** (1974) 291-300
- [Behringer90] Behringer K., „Measurement of CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> fluxes and of chemical carbon erosion from CH/CH band emission“, *J. Nucl. Mater.* **176&177** (1990) 606-610
- [Behringer91] Behringer K., „Diagnostics and modelling of ECRH microwave discharges“, *Plasma Phys. Contr. Fusion* **33** 9 (1991) 997-1028
- [Behringer98] Behringer K., „Escape factors for line emission and population calculation“, *Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 10/11* (1998)
- [Behringer00] Behringer K., Fantz U., „The influence of opacity on hydrogen excited state population and applications to low-temperature plasmas“, *New J. Phys.* **2** (2000) 23.1-23.19

- [Behrisch92] Behrisch R., Grötzschel R., Hentschel E., Assmann W., „HIERD analysis of the low-Z deposits on probes from the vessel walls of fusion experiments“, Nucl. Instr. and Meth. **B68** (1992) 245-248
- [Biener93] Biener J., Schubert U.A., Schenk A., Winter B., Lutterloh C., Küppers J., „A surface-reaction with atoms – hydrogenation of sp-hybridizes and sp<sup>2</sup>-hybridized carbon by thermal H(D) atoms“, J. Chem. Phys. **99** (1993) 3125
- [Biener94] Biener J., Dissertation, Universität Bayreuth (1994)
- [Brice82] Brice D.K., Doyle B.L., Wampler W.R., „Extended local mixing model for hydrogen retention and isotope exchange“, J. Nucl. Mater. **111-112** (1982) 598-605
- [Burgess76] Burgess A., Summers H.P., „The recombination and level populations of ions – I: Hydrogen and Hydrogenic Ions“, Mon. Not. R. Astr. Soc. **174** (1976) 345-391
- [Chantry87] Chantry P.J., „A simple formula for diffusion calculations involving wall reflection and low density“, J. Appl. Phys **62** 4 (1987) 1141-1149
- [Chiu94] Chiu S., Haasz A.A., “Thermal release of simultaneously implanted H<sup>+</sup> and D<sup>+</sup> from graphite” J. Nucl. Mater. **210** (1994) 34
- [Cornu79] Cornu A., Massot A., „Compilation of mass spectral data“, Heyden & Son Ltd., London (1979)
- [Davis88] Davis J.W., Haasz A.A., Stangeby P.C., “Hydrocarbon formation due to combined H<sup>+</sup> ion and H<sup>0</sup> atom impact on pyrolytic-graphite”, J. Nucl. Mater. **155-157** (1988) 234-240
- [Eckstein93] Eckstein W., García-Rosales C., Roth J., Ottenberger W., „Sputtering Data“, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 9/82 (1993)
- [Eckstein01] Eckstein W., et al., (Eds.), „Particle Induced Erosion of Be, C and W in Fusion Plasmas. Part B: Physical Sputtering and Radiation-Enhanced Sublimation“, Atomic and Plasma-Material Interaction for Fusion 7, part B, IAEA, Wien (2001)
- [Ellis76] Ellis H.W., Dai R.Y., McDaniel E.W., Mason E.A., Viehland L.A., “Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range”, Atomic Data and Nuclear Data Tables **17** (1976) 177
- [Ellis78] Ellis H.W., McDaniel E.W., Albritton L.A., Viehland L.A., Lin S.L., Mason E.A., “Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range Part II”, Atomic Data and Nuclear Data Tables **22** (1978) 179
- [Fantz01] Fantz U., Paulin H., „Chemical Erosion of Carbon at Low Temperatures and Low Ion Energies“, Physica Scripta **T91** (2001) 25-28
- [Fantz02] Fantz U., “Atomic and Molecular Emission Spectroscopy in Low Temperature Plasmas Containing Hydrogen and Deuterium”, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 10/21 (2002)

- [Federici99] Federici G., et al, "In-vessel tritium retention and removal in ITER", J. Nucl. Mater. **266-269** (1999) 14-29
- [Ferreira84] Ferreira C.M., Loureiro J., "Characteristics of high-frequency and direct-current argon discharges at low pressure", J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984) 1175-1188
- [Garcia94] Garcia-Rosales, C., Roth J., Behrisch R., "Sputtering and surface composition modifications of Ti doped graphite RG-Ti at temperatures up to 2000 K", J. Nucl. Mater. **212-215** (1994) 1211
- [Garcia02] Garcia-Rosales, C., Ordás N., Oyarzabal E., Echeberria J., Balden M., Lindig S., Behrisch R., "Improvement of the thermo-mechanical properties of fine grain graphite by doping with different carbides", J. Nucl. Mater. **307-311** (2002) 1282
- [Glosik03] Glosík J., Novotný O., Pysanenko A., Zakouril P., Plasil R., Kundra P., Poterya V., "The recombination of  $H_3^+$  and  $H_5^+$  ions with electrons in hydrogen plasma: dependence on temperature and on pressure of  $H_2$ ", Plasma Sources Sci. Technol. **12** (2003) 117-122
- [Haasz84] Haasz A.A., Auciello O., Stangeby P.C., Youle I.S., "Ion-induced synergistic effects for  $CH_4$  production from carbon under  $H^+$ ,  $H^0$  and  $H_2$  impact", J. Nucl. Mater. **128-129** (1984) 593-596
- [Haasz86] Haasz A.A., Davis J.W., "Synergistic methane formation kinetics for hydrogen impact on carbon", J. Chem. Phys. **85** (1986) 3293-3299
- [Haasz87] Haasz A.A., Davis J.W., Auciello O., Stangeby P.C., Vietzke E., Flaskamp K., Phillips V., "synergistic methane formation on pyrolytic-graphite due to combined  $H^+$  ion and  $H^0$  atom impact", J. Nucl. Mater. **145-147** (1987) 412-416
- [Haasz90] Haasz A.A., Davis J.W., "Comparison of the chemical erosion of carbon carbon composites and pyrolytic-graphite", J. Nucl. Mater. **175** (1990) 84
- [Haasz01] Haasz A.A., et al., (Eds.), "Particle Induced Erosion of Be, C and W in Fusion Plasmas. Part A: Chemical Erosion of Carbon-Based Materials", Atomic and Plasma-Material Interaction for Fusion 7, part B, IAEA, Wien (2001)
- [Heger02] Heger B., "Untersuchung und Interpretation der Molekülstrahlung von Wasserstoff und Deuterium in Niederdruckplasmen", Dissertation, Universität Augsburg (2002)
- [Hentschel89] Hentschel E., Kotte R., Ortlepp H.G., Stary F., Wohlfarth D., "Performance of a bragg ionization chamber for depth profiling and surface analysis", Nucl. Instr. and Meth. **B43** (1989) 82-91
- [Hopf03] Hopf C., von Keudell A., Jacob W., "Chemical Sputtering of hydrocarbon films", J. Appl. Phys **94** (2003) 2373-2380

- [Hopf03a] Hopf C., von Keudell A., Jacob W., „Direct verification of the ion-neutral synergism during hydrocarbon film growth“, J. Appl. Phys. **93** (2003) 3352-3358
- [Horn94] Horn A., Schenk A., Biener J., Winter B., Lutterloh C., Küppers J., „H-atom impact-induced chemical erosion reaction at C-H film surfaces“, Chem. Phys. Lett. **231** (1994) 193-198
- [Itikawa90] Itikawa Y., Ichimura A., „Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Atomic Oxygen“, J. Phys. Chem. Ref. Data **19** (1990) 637
- [Jacob98] Jacob W., „Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films“, Thin Solid Films **326** (1998) 1
- [Janeschitz01] Janeschitz G., ITER Joint Central Team, Home Teams, „Plasma-wall interaction issues in ITER“, J. Nucl. Mater. **290-293** (2001) 1-11
- [Kadetov03] Kadetov V.A., „Diagnostic and modeling on an inductively coupled radio frequency discharge in hydrogen“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (2003)
- [Kagano96] Kaganovich I.D., Kolobov V.I., Tsedin L.D., „Stochastic electron heating in bounded radio-frequency plasmas“, Appl Phys. Lett. **69** (1996) 3818-3820
- [Kallenb98] Kallenbach A., Thoma A., Bard A., Behringer K., Schmidtman K., Weinlich M., ASDEX Upgrade Team, „Evidence for Hydrogen Flux Dependence of the Apparent Chemical Erosion Yield of Graphite under High Flux Conditions“, Nuclear Fusion **38** (1998), 1097-1103
- [Kallenb99] Kallenbach A., Bard A., Carlson A., Dux R. and the ASDEX Upgrade Team, „Chemical Erosion of Carbon in the Divertor of ASDEX Upgrade“, Physica Scripta **T81** (1999), 43-47
- [Kasper95] Kasper W., „Automatic langmuir probe measurement in triaxial technology“, Proc. of XXII Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (Hoboken, New Jersey) **2** (1995), 171-172
- [Keller89] Keller J. H., „RF Induction/Multipole LPSWE System“, 42<sup>nd</sup> Annual Gaseous Electronic Conference (1989), unpublished
- [Kelly81] Kelly B.T., „Physics of Graphite“, Applied Science Publishers, London, New Jersey (1981)
- [Korts93] Kortshagen U., „A non-local kinetic model applied to microwave produced plasmas in cylindrical geometry“, J. Phys. D: Appl. Phys. **26** (1993) 1691-1699
- [Küstner97] Küstner M., „Zerstäubung rauer Oberflächen“, Dissertation, Universität Bayreuth, (1997)
- [Landold50] Landold-Börnstein, „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik I“, ed by A. Eucken, Springer, Berlin, Heidelberg (1950)

- [Lang95] Langhoff M., "Das Wasserstoffinventar in plasmaexponierten Oberflächen", Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 9/107 (1995)
- [Langm24] Langmuir I., Gen. Elec. Rev. **27** (1924), 449
- [Liang03] Liang J.H., Mayer M., Roth J., Eckstein W., „Computer simulation of chemical erosion of graphite due to hydrogen ion bombardement“, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **202** (2003) 195-200
- [Lieber98] Lieberman M.A., Godyak V.A., „From Fermi acceleration to collisionless discharge heating“ IEEE Trans. Plasma Sci. **26** (1998) 995-986
- [Lutterloh94] Lutterloh C., Schenk A., Biener J., Winter B., Küppers J., „D(H) atom impact-induced eley-rideal hydrogen abstraction reaction towards HD at fully hydrogenated CH(D) film surfaces“, Surf. Sci. **316** (1994) L1039-L1043
- [McDaniel64] McDaniel E.W., „Collision Phenomina in Ionized Gases“, J. Wiley & Sons, New York (1964)
- [Mech97] Mech B.V., Haasz A.A., Davis J.W., „chemical erosion of pyrolytic graphite by low-energy  $H^+$  and  $D^+$  impact“, J. Nucl. Mater. **241-243** (1997) 1147-1151
- [Meir04] Meir S., „Bestimmung des Einflusses verschiedener Wandmaterialien auf Wasserstoffplasmen mittels optischer Emissionsspektroskopie“, Dissertation, Universität Augsburg, (2004), wird eingereicht
- [Möhlman77] Möhlmann G.R., de Heer F.J., Los J., „Emission cross sections of balmer- $\alpha, \beta, \gamma$  radiation for electrons (0–2000 eV) on  $H_2$  and  $D_2$ “, Chem. Phys. **25** (1977) 103-116
- [Möller88] Möller W., Scherzer B.M.U., „Modeling of hydrogen implantation into graphite“, J. Appl. Phys. **64** (1988) 4860-4866
- [Möller89] Möller W., „Hydrogen trapping and transport in carbon“, J. Nucl. Mater. **162-164** (1989) 138-150
- [Möller93] Möller W., „Plasma and surface modeling of the deposition of hydrogenated carbon films from low-pressure methane plasmas“, Appl. Phys. A **56** (1993) 527-546
- [Mott26] Mott-Smith H.M. and Langmuir I., „The theory of collectors in gaseous discharges“, Phys. Rev. **28** (1926), 727-763
- [Niwase88] Niwase K., Sugimoto M., Tanabe T., Fujita F.E., „Electron microscope study of radiation damage in graphite produced by  $D^+$  and  $He^+$  bombardment“, J. Nucl. Mater. **155-157** (1988) 303-306
- [Niwase89] Niwase K., Tanabe T., Sugimoto M., Fujita F.E., „Modification of graphite structure by  $D^+$  and  $He^+$  bombardment“, J. Nucl. Mater. **162-164** (1989) 856-860
- [Niwase91] Niwase K., Tanabe T., „Modification of graphite structure by  $D^+$  and  $He^+$  bombardment - II“, J. Nucl. Mater. **179-181** (1991) 218-222

- [Ondak00] Ondak T., "Erweiterung und Anwendung des Programms HoBo zur Berechnung von Elektronenenergieverteilungsfunktionen in Niederdruckplasmen", Zulassungsarbeit, Universität Augsburg (2000)
- [Phillips84] Phillips V., Flaskamp K., Vietzke E., "A comparative-study of the chemical erosion of different types of graphite and the influence of nickel surface contaminations", J. Nucl. Mater. **122-123** (1984) 1440-1446
- [Parker97] Parker R., Janeschitz G., Pacher H.D., Post D., Chiocchio S., Federici G., Ladd P., ITER Joint Central Team, Home Teams, "Plasma-wall interactions in ITER", J. Nucl. Mater. **241-243** (1997) 1-26
- [Paulin00] Paulin, H., „Untersuchungen zur chemischen Erosion von Kohlenstoff durch Wasserstoffisotope“, Dissertation, Universität Augsburg, (2000)
- [Pecher97] Pecher P., "Quantitative Bestimmung der Teilchenflüsse aus Methan-ECR-Plasmen", Dissertation, Universität Bayreuth, (1997)
- [Ramam03] Ramamurthi B., Economou D.J., Kaganovich I.D., "Effect of electron energy distribution function on power deposition and plasma density in an inductively coupled discharge at very low pressures", Plasma Sources Sci. Technol. **12** (2003) 302-312
- [Rauf97] Rauf S., Kushner M.J., "A self-consistent analytical model for non-collisional heating", Plasma Sources Sci. Technol. **6** (1997) 518-523
- [Reif87] Reif F., "Statistische Physik und Theorie der Wärme", Walter de Gruyter, Berlin, New York (1987)
- [Reiter02a] Reiter D., „The data file AMJUEL: Additional Atomic and Molecular Data for EIRENE“, [www.eirene.de](http://www.eirene.de)
- [Reiter02b] Reiter D., „The data file HYDHEL: Additional Atomic and Molecular Data for EIRENE“, [www.eirene.de](http://www.eirene.de)
- [Roth84] Roth J., Roberto J.B., Wilson K.L., "Enhanced sputtering of graphite at high-temperature", J. Nucl. Mater. **122-123** (1984) 1447-1452
- [Roth86] Roth J., "Physical Sputtering of Solids at Ion Bombardment" in Post D.E. and Behrisch R. (Hrsg.): "Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled Fusion", Plenum-Press, New York, London (1986), 351-388
- [Roth86a] Roth J., "Chemical Sputtering and Radiation Enhanced Sublimation of Carbon" in Post D.E. and Behrisch R. (Hrsg.): "Physics of Plasma-Wall Interactions in Controlled Fusion", Plenum-Press, New York, London (1986), 389-411
- [Roth87] Roth J., Bodhansky J., "Mechanism of hydrocarbon formation upon interaction of energetic hydrogen-ions with graphite", Appl. Phys. Lett. **51** (1987) 964-966
- [Roth88] Roth J., Zuhr R.A., Withrow S.P., Eatherly W.P., "Radiation-damage and annealing in graphite implanted with  $H_2^+$  and  $Mo^+$ ", J. Appl. Phys. **63** (1988) 2603-2608



- [Roth89] Roth J., Bodhansky J., Ottenberger W., “Unity yield conditions for sputtering of graphite by carbon-ions”, J. Nucl. Mater. **165** (1989) 193-198
- [Roth91] Roth J., Eckstein W., Gauthier E., Laszlo J., “Sputtering of low-Z materials”, J. Nucl. Mater. **179** (1991) 34-36
- [Roth91a] Roth J., Vietzke E., Haasz A.A., “Erosion of graphite due to particle impact”, Suppl. Nucl. Fusion **1** (1991) 63-78
- [Roth96] Roth J., García-Rosales C., “Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions”, Nuclear Fusion **36** (1996), 1647-1659
- [Roth99] Roth J., “chemical erosion of carbon based materials in fusion devices”, J. Nucl. Mater., **266-269** (1999), 51-57
- [Schenk92] Schenk A., Biener J., Winter B., Lutterloh C., Schubert U.A., Küppers J., „Mechanism of chemical erosion of sputter-deposited C-H Films“, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 2414-2416
- [Schenk95] Schenk A., Winter B., Biener J., et al., „Growth and thermal-decomposition of ultrathin ion-beam deposited C-H films“, J. Appl. Phys. **77** (1995) 2462-2473
- [Schneider94] Schneider G., “Modellierung eines ECR-Silanplasmas”, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (1994)
- [Scheub01] Scheubert P., Fantz U., Awakowicz P., Paulin H., „Experimental and theoretical characterization of an inductively coupled plasma source“, J. of Appl. Phys. **90** (2001), 587-598
- [Schulman85] Schulman M.B., Sharpton F.A., Chung S., Lin C.C., Anderson L.W., „Emission from oxygen atoms produced by electron-impact dissociative excitation of oxygen molecules“, Physical Review A **32** (1985) 2100
- [Seo00] Seo S.H., Chung C.W., Chang H. Y., “Review of heating mechanism in inductively coupled plasma”, Surf. Coat. Technol. **131** (2000) 1-11
- [Signalib] <http://www.kinema.com>
- [Starke00] Starke P., “Anwendung verschiedener Diagnostikmethoden an ECR-Plasmen: Mikrowelleninterferometrie, Langmuir-Sonde und optische Emissionsspektroskopie“, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Augsburg (2000)
- [Summers93] Summers H.P., Wood L., JET Report, JET-R(88)06 (1998), ADAS (Atomic Data and Analysis Structure) Editor, Summers H.P. (1993)
- [Tawara90] Tawara H., Itikawa J., Nishimura H., Tanaka H., Nakamura Y., NIFS-DATA-6 (1990)
- [Tonks29] Tonks L., Langmuir I., “A general theory of the plasma of an arc”, Phys. Rev. **34** (1929) 876-922

- [Turner93] Turner M.M., „Collisionless Electron Heating in an Inductively Coupled Discharge“, Phys. Rev. Letters **71** (1993) 1844-1847
- [Turner99] Turner M.M., Lieberman M.A., “Hysteresis and the E-to-H transition in radiofrequency inductive discharges“, Plasma Sources Sci. Technol. **8** (1999) 313-324
- [Vietzke84] Vietzke E., Flaskamp F., Phillips V., “Dose dependence of TiC erosion by D<sup>+</sup> and H<sup>0</sup>/Ar<sup>+</sup> irradiation (synergistic effect)“, J. Nucl. Mater. **128-129** (1984) 545-550
- [Vietzke87] Vietzke E. Flaskamp K., Philipps V., et al., “Chemical Erosion of amorphous hydrogenated carbon-films by atomic and energetic hydrogen“, J. Nucl. Mater. **145-147** (1987) 443
- [Vietzke96] Vietzke E., Haasz A.A. in “Physical Processes of the Interaction of Fusion Plasmas with Solids”, (Edited by Hofer W.O. and Roth J.) Academic Press, San Diego (1996) 135
- [Wunderl01] Wunderlich D., Fantz U., „A collisional-radiative model for H<sub>2</sub> and H: Extensions and applications“, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Report IPP 10/18 (2001)
- [Wutz88] Wutz M., Adam H., Walcher W., „Theorie und Praxis der Vakuumtechnik“, 4. Aufl., Vieweg & Sohn, Braunschweig (1988)
- [Yama83] Yamamura Y., Itikawa Y., Itoh N., IPPJ-AM-26, Nagoya (1983)
- [Yamada87] Yamada R., “Chemical sputtering yields of graphite“, J. Nucl. Mater. **145-147** (1987) 359-363

## Anhang 1

### Eigenschaften der untersuchten Materialien

Die in Tabelle A1 aufgeführten Angaben sind Herstellerangaben (SGL Carbon AG, Deutschland). Für die offenen Felder sind keine Daten vorhanden.

Eigenschaft	Einheit	R6650M	R6710
Mittlere Korngröße	$mm$		3
Dichte	$g / cm^3$	1.85	1.88
Porosität	$vol\%$	10	10
Porengröße	$mm$		0.6
Permeabilität	$cm^2 / s$		0.01
Rockwell-Härte HR 5/100		90	110
spezifischer elektrischer Widerstand	$mW m$	14	13
Biegefestigkeit	$N / mm^2$	65	85
Druckfestigkeit	$N / mm^2$	150	240
Elastizitätsmodul	$10^3 N / mm^2$	13.5	14
thermische Ausdehnung	$K^{-1}$	$5.0 \times 10^{-6}$	$4.7 \times 10^{-6}$
Wärmeleitfähigkeit	$W m^{-1} K^{-1}$	90	100

**Tabelle A1:** Eigenschaften der untersuchten Grafite

Name	Kurze Beschreibung	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Zusammensetzung* (at.% der Dotierung)	mittlere Korngröße der Dotierung (µm)	Hersteller
HPG	Pyrolytischer Grafit parallel zur Basis - ebene geschnitten. (Grade HPG)	2.24	-	-	Union Carbide, USA
EK98	Feinkorn - Grafit	1.86	-	-	SGL Carbon AG, Deutschland
R6650M	Feinkorn - Grafit	1.85	-	-	SGL Carbon AG, Deutschland
C <sub>CEIT</sub>	Grafitisierung durch Heizen von MCMB**	~1.9	-	-	CEIT, San Sebastian, Spanien [Garcia02]
TiC4	Grafitisierung durch Heizen von MCMB** gemixt mit Carbid-Pulver (TiC, VC, WC, Zr <sub>7</sub> C <sub>8</sub> )	~2.1	4 at.% Ti	~1	CEIT, San Sebastian, Spanien [Garcia02]
VC4		~2.0	4 at.% V	0.9-1.3	
WC4		~2.9	4 at.% W	~0.7	
WC4in		~2.9	4 at.% W	~0.7***	
ZrC4		~2.3	4 at.% Zr	~1	
RGTi91	Uniaxiales Pressen und re-kristallisation einer Mischung aus Grafit und Ti Pulvern	2.23	2 at.% Ti	~2-5	Composite, Moscow, Russland via Efremov Institute, St. Petersburg, Russland [Garcia94]
C/SiC	2D Kohlenstofffaser-Architektur in einer SiC-Matrix	-	~20 at.% Si	-	MAN Technologie AG, Deutschland

**Tabelle A2:** Einige Eigenschaften und Herstellungsverfahren der untersuchten Materialien.

\* An der Oberfläche ist durch das Polieren die Konzentration der Dotierungen geringer

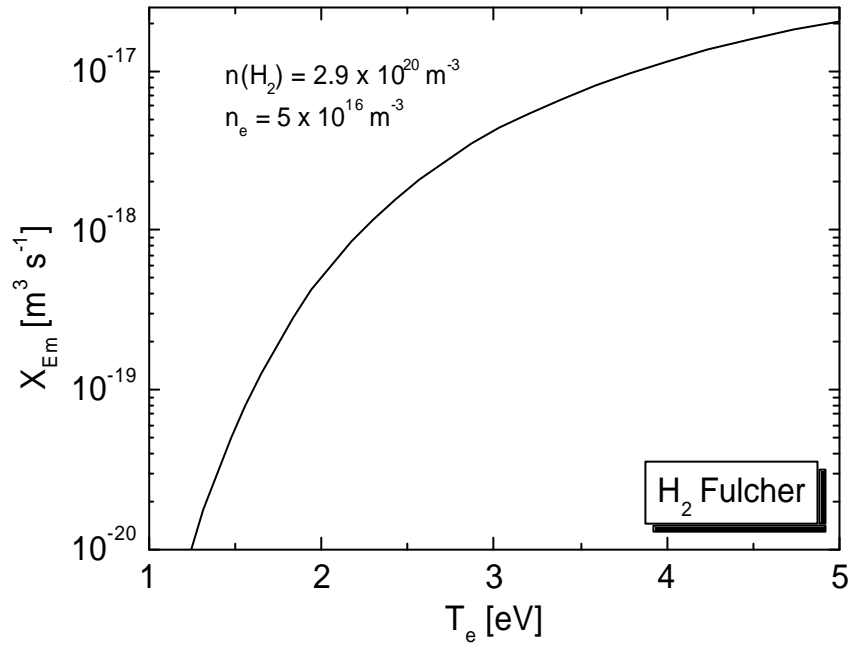
\*\* MCMB = meso carbon micro beads

\*\*\* Mit großen WC-Korn-Clustern mit einer stark inhomogenen Verteilung (4 Proben à 15 ´ 15 mm<sup>2</sup> gleichzeitig)

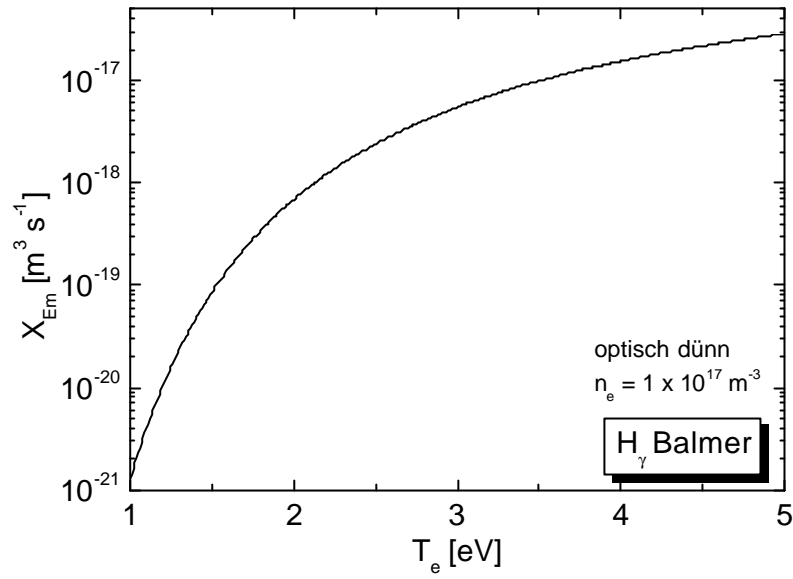
## Anhang 2

### Ratenkoeffizienten

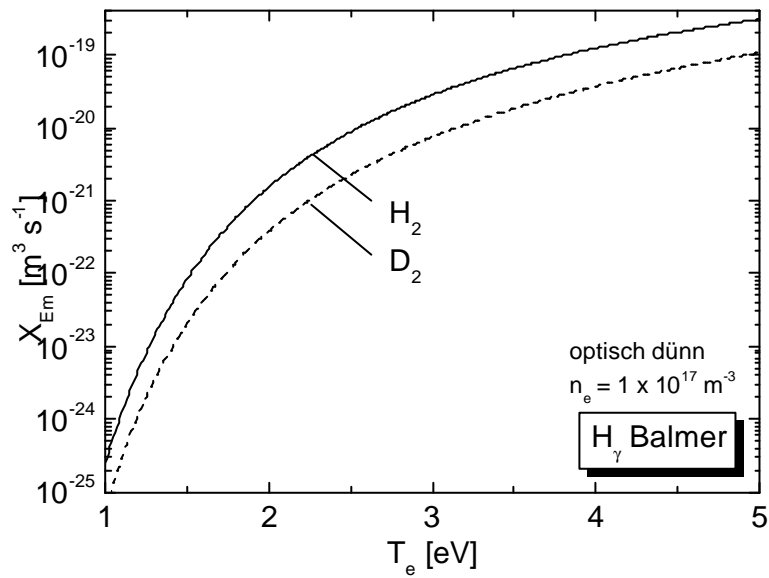
In diesem Teil sind die in dieser Arbeit verwendeten Emissionsratenkoeffizienten dargestellt. Die Quelle ist der jeweiligen Bildunterschrift zu entnehmen.



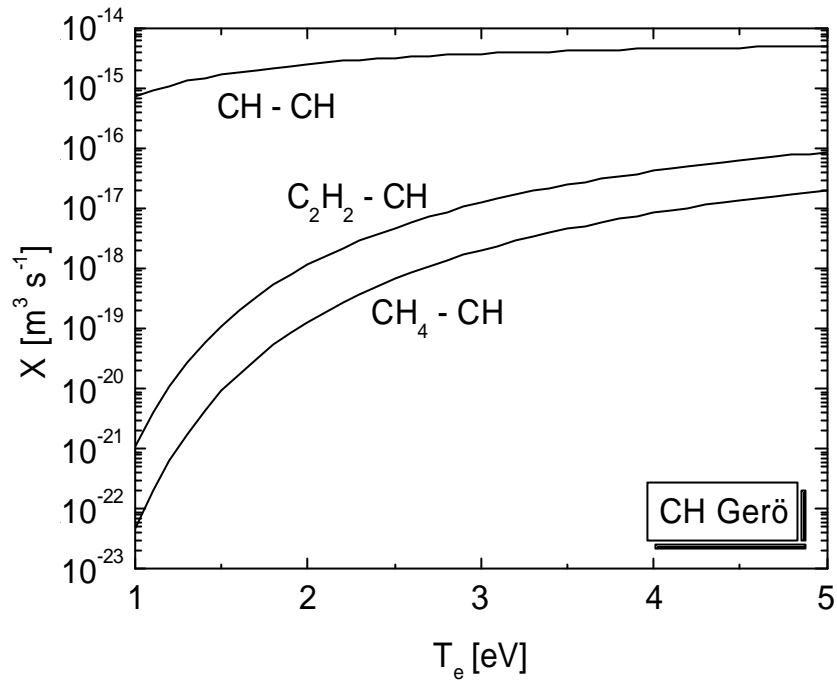
**Abbildung A1:** Effektiver Emissionsratenkoeffizient für die Anregung des Wasserstoffmoleküls in den oberen Zustand des Fulcher-Übergangs (d-a) ( $n_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ ,  $n(\text{H}_2) = 2.9 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$  (Quenching berücksichtigt)) aus YACORA [Wünderl01].



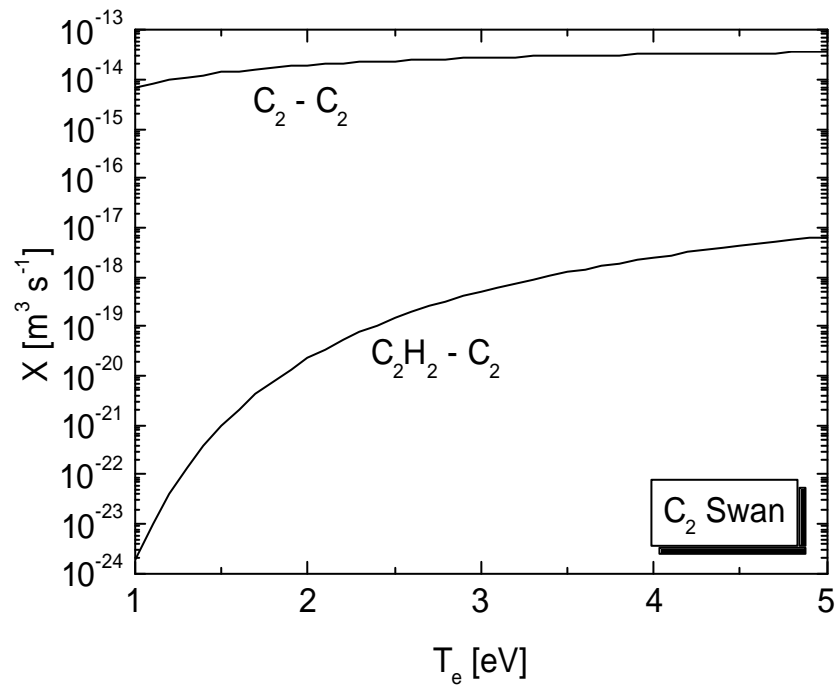
**Abbildung A2:** Effektiver Emissionsratenkoeffizient für die Anregung des Wasserstoffatoms aus ADAS [Behringer98].



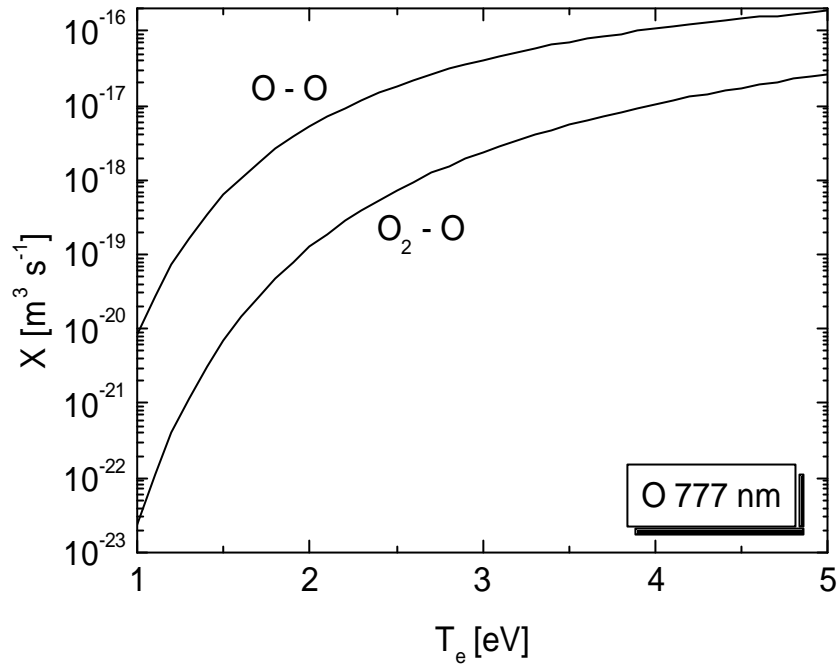
**Abbildung A3:** Emissionsratenkoeffizient für die dissoziative Anregung des Wasserstoffatoms aus dem Molekül. Querschnitte aus [Möhlmann77] unter Annahme einer Maxwell-Verteilung.



**Abbildung A4:** Emissionsratenkoeffizient für die Anregung des CH-Moleküls aus dessen Grundzustand, aus  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$  unter Annahme einer Maxwell-Verteilung [Fantz02].



**Abbildung A5:** Emissionsratenkoeffizient für die Anregung des  $\text{C}_2$ -Moleküls aus dessen Grundzustand und aus der Dissoziation aus  $\text{C}_2\text{H}_2$  unter Annahme einer Maxwell-Verteilung [Fantz02].



**Abbildung A6:** Emissionsratenkoeffizient für die Anregung des Sauerstoffatoms aus dessen Grundzustand und aus der Dissoziation des Moleküls unter Annahme einer Maxwell-Verteilung [Fantz02].



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei:

- Herrn **Prof. Dr.-Ing. Kurt Behringer** für die Aufnahme am Lehrstuhl für Experimentelle Plasmaphysik der Universität Augsburg bzw. am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching. Seine Unterstützung und seine hilfreichen Anregungen trugen zum Gelingen dieser Arbeit bei.
- Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Brütting** für die Übernahme des Mitberichtes.
- Frau **Priv.-Doz. Dr.-Ing. Ursel Fantz** für die hervorragende Zusammenarbeit, ihre stets kompetente wissenschaftliche Unterstützung und das produktive und gute Arbeitsklima.
- Herrn **Dipl.-Phys. Stefan Meir** für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen sowohl beim Aufbau des Experiments als auch während der gesamten Arbeit; Herrn **Dr. Dirk Wunderlich** für die Durchführung von Berechnungen mit dem Stoß-Strahlungsmodell sowie allen weiteren Mitgliedern des Lehrstuhls für Experimentelle Plasmaphysik für tatkräftige Unterstützung, anregende Diskussionen und das gute Arbeitsklima: **Dr. Hermann Paulin, Dr. Bernd Heger, Dipl.-Phys. Markus Berger, Dipl.-Phys. Johannes Günther, Dipl.-Phys. Thomas Pütterich, Stephan Dietrich, Stefan Riegg, Markus Regler.**
- Herrn **Dr. Martin Balden** und Frau **Dr. Elena de Juan Pardo** vom Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching für die gute Zusammenarbeit, die Bereitstellung von Proben und die Untersuchungen mit dem REM.
- Herrn **Prof. Dr. Achim von Keudell** von der Ruhr-Universität Bochum für die unkomplizierte Hilfe beim Aufbau des Ellipsometers.
- Herrn **Dr. Rainer Behrisch** für anregende Diskussionen und die Vermittlung an das Forschungszentrum Rossendorf.
- Herrn **Dr. Ulrich Kreissig** vom Forschungszentrum Rossendorf in Dresden für die ERDA-Messungen.
- Dem **Max-Planck-Institut für Plasmaphysik** in Garching für die gute Zusammenarbeit und die unkomplizierte Bereitstellung von Geräten.
- Den Werkstätten der Universität Augsburg für die gute und zuverlässige Arbeit und unkomplizierte Hilfe bei dringenden Problemen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie für ihr Verständnis, ihre Unterstützung und den großen Rückhalt während dieser Arbeit bedanken.